

# **Neuartige Netzwerke und Koordinationspolymere der Selten-Erd- Elemente mit verschiedenen Triazolat-Liganden**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Yassin Mokaddem  
aus Köln

Köln 2006

Berichterstatter:      Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum  
                                 Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2006

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2004 bis August 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum durchgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum danke ich herzlich für seine Unterstützung und für sein Interesse an dieser Arbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Seltenerdmetalle	2
1.2. Amidkomplexe der Seltenerdmetalle	5
<b>II. Allgemeiner Teil</b>	<b>7</b>
2. Chemische Arbeitsmethoden, Synthese und Reaktivität	7
2.1 Allgemeines	7
2.2 Hochtemperatur-Oxidationen	8
2.3 Apparative Methoden	9
2.4 Verwendete Chemikalien	12
<b>III. Physikalische Methoden</b>	<b>13</b>
3.1 Röntgenographische Methoden	13
3.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse	13
3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	14
3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung	15
3.1.4 Daten zu den Kristallstrukturanalysen	16
3.2 Spektroskopische Methoden	17
3.3 Das EDAX-Verfahren	17
3.4 Elementaranalyse	18
3.5 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	19
3.6 Lumineszenz und Magnetismus	20
3.6.1 Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidverbindungen	20
3.6.1.1 Lumineszenz-Spektroskopie	21
3.6.2 Magnetische Eigenschaften von Lanthanoidverbindungen	21
3.6.2.1 Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment	22
3.7 Verwendete Geräte	25
3.8 Verwendete Computerprogramme	26



<b>4.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit 1H-Benzotriazol</b>	27
4.1.1 Einleitung	27
4.1.2 Experimentelles	29
4.1.3 Ergebnisse und Diskussion	35
4.1.3.1 Kristallstrukturen von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ (Typ I), Mit SE = Ce (1), Pr (2).	38
4.1.3.2 Kristallstrukturen von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (Typ II), Mit SE = Nd (3), Tb (4), Yb (5).	46
4.1.3.2.1 Magnetische Eigenschaften von $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (3).	52
4.1.3.2.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen und Lumineszenz Eigenschaften von $\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (4).	55
4.1.3.3 Kristallstruktur von $\infty^1[\text{SE}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$ (Typ III), Mit SE = Ho (6).	62
4.1.3.4 Kristallstruktur von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3\text{Py}]$ (Typ IV), Mit SE = La (7).	69
4.1.3.5 Kristallstruktur von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3]$ (Typ V), Mit SE = La (8).	76
4.1.4. Thermische Eigenschaften von $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ (1), $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (3), $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$ (6).	83
4.1.5. Spektroskopische Untersuchungen	86
<b>5.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit 1,2,4-Triazol</b>	93
5.1.1. Einleitung	93
5.1.2. Experimentelles	95
5.1.3. Ergebnisse und Diskussion	99
5.1.3.1. Kristallstruktur von $^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ (9)	100
5.1.3.1.1 Thermische Eigenschaften von $^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ (9)	109
5.1.3.2. Kristallstruktur von $^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ (10)	111
5.1.3.2.1 Magnetische Eigenschaften von $^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ (10)	118

5.1.3.3. Kristallstruktur von $^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ (11)	124
5.1.4. Spektroskopische Untersuchungen	132
<b>6.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit 1,2,3-Triazol</b>	137
6.1.1. Einleitung	137
6.1.2. Experimentelles	138
6.1.3. Ergebnisse und Diskussion	139
6.1.3.1. Kristallstruktur von $^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ (12)	141
6.1.4. Spektroskopische Untersuchungen	147
<b>7.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit 1,2,3-Triazolopyridin</b>	149
7.1.1. Einleitung	149
7.1.2. Experimentelles	151
7.1.3. Ergebnisse und Diskussion	153
7.1.3.1. Kristallstruktur von $^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ (13)	153
7.1.4. Spektroskopische Untersuchungen	160
<b><u>V. Zusammenfassung</u></b>	162
<b><u>VI. Literatur</u></b>	170

# Inhaltsübersicht

Die direkte, solvensfreie Umsetzung von Selten-Erd-Elementen mit N-Heterozyklen lieferte Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen strukturellen Dimensionalitäten. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Selten-Erd-Amid-Chemie wurden die Untersuchungen auf weitere N-Heterozyklen, nämlich auf verschiedene Triazol-Liganden, die drei Stickstoff-Atome in einem Fünfring besitzen, ausgeweitet. Mit den Hochtemperatur-Oxidations-Methoden von Selten-Erd-Metallen mit einfachen 3-N-Heterozyklen (speziell Triazol-Derivaten) wurden Selten-Erd-Metall-Triazolate einkristallin synthetisiert und charakterisiert. Gegebenfalls schlossen sich Untersuchungen ihrer magnetischen, thermischen und optischen (z. B. Lumineszenz) Eigenschaften an.

Bei der Reaktion von Selten-Erd-Metallen mit einfachen heterozyklischen aromatischen Aminen, wie z.B. 1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol wurden in dieser Arbeit stets Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen erhalten, die höhere Dimensionalitäten aufweisen. Mit 1,2,4-Triazol wurden neben dreidimensional- (wie z.B.  $^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  und  $^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ ) auch zweidimensional- (wie bei  $^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ ) verknüpfte Amid-Netzwerke der Selten-Erd-Triazolate erhalten. Bei  $^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  handelt es sich um die erste homoleptische SE-N-Verbindung dieser Dimensionalität. Auch die Umsetzungen mit 1,2,3-Triazol liefern dreidimensionale Amid-Netzwerke ( $^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ ). Dagegen werden bei der Umsetzung von SE-Metallen mit Triazol-Derivaten mit größerem räumlichen Anspruch wie Benzotriazol tendenziell zunächst eindimensionale Koordinationspolymere  $^1_{\infty}[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce, Pr;  $^1_{\infty}[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , SE = Nd, Tb, Yb;  $^1_{\infty}[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  und  $^1_{\infty}[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  gebildet. Allerdings wurde auch eine erste homoleptische Benzotriazol-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur mit der Formel  $^3_{\infty}[\text{La}(\text{Btz})_3]$  dargestellt. Als Alternative zu den einfachen unsubstituierten Triazolen wurden Hochtemperatur-Oxidations-Synthesen mit 1*H*-1,2,3-Triazolo-[4,5-*b*]pyridin und Europium-Metall durchgeführt und führten zur ersten homoleptischen 1,2,3-Triazolopyridin-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur  $^3_{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ . Unter diesen extremen Synthesebedingungen ist somit der Bereich der „mehrdimensionalen Koordinationspolymere“ erschlossen, der mit einfachen, kleinen Aminliganden aus Lösung, bei denen mit Solvatbildung zu rechnen ist, gänzlich unzugänglich ist. Dabei stand die systematische Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen dieses Synthesekonzepts, mit verschiedenen N-Heterozyklen hochaggregierte Systeme zu erhalten, im Vordergrund dieser Arbeit.

# Abstract

The direct, solvent-free reaction of rare-earth elements with N-heterocycles gave coordination compounds with different structural dimensionalities. In order to broaden the knowledge of the chemistry of rare earth amides investigations were extended to 3-N-heterocycles, i.e. various triazolate ligands which contain three N atoms in one five membered ring. The formation of crystal structures of different dimensionalities was mainly focused on. In this work for the most part compounds were synthesized via solvent free solid state reactions by oxidation of rare earth metals with amines. The aim was to synthesize single crystalline rare earth triazolates with high temperature oxidations which have not been investigated so far (and their characterization). Subsequently magnetic, thermic and optical (e.g. luminescence) properties were investigated.

The reaction of rare earth metals with simple heterocyclic aromatic amines e.g. 1,2,4,-triazole and 1,2,3-triazole always resulted in rare earth nitrogen coordination compounds of higher dimensionalities. The reactions with 1,2,4-triazole yielded three-dimensional (e.g.  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  and  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ ) as well as two-dimensional (e.g.  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ ) amide networks of rare earth triazolates.  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  is the first homoleptic rare earth-N-compound of this dimensionality. Reactions with 1,2,3-triazole also result in three-dimensional amide networks like  $^3_\infty[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ . In contrast, syntheses with sterically more demanding benzotriazole ligand tend to yield one-dimensional coordination polymers  $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce, Pr;  $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , SE = Nd, Tb, Yb;  $^1_\infty[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  and  $^1_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  in the first instance. Though the first homoleptic benzotriazolate compound to adopt a network-like structure  $^3_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3]$  could be synthesized. As an alternative to the simple unsubstituted triazoles high temperature oxidation syntheses with 1H-1,2,3-triazolo-[4,5-b]pyridine and europium metal were conducted which lead to the first homoleptic 1,2,3-triazolopyridine compound with a network-like structure  $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ . Under these extreme conditions the domain of „multidimensional coordination polymers“ was explored which is completely inaccessible by using small ligands and solvents that instead would probably yield solvates. The main focus was the systematic investigation of the potentials and limits of the concept of syntheses to obtain highly aggregated systems with different N-heterocycles.

# I. Einleitung

Stickstoff-Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente haben in letzter Zeit eine wachsende Bedeutung für eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten erlangt, wie z.B. in der heterogenen Katalyse [1] oder als mögliche Luminophore [2]. Am häufigsten wurden in der Koordinations- und Molekülchemie die Selten-Erd-Halogenide als Edukte verwendet, wobei aus Lösung reine Stickstoff-Koordinationen nur mit mehrfach chelatisierenden Liganden wie Phthalocyaninen [3, 4], sowie mit ähnlichen Ringsystemen [5] zugänglich waren. Die in der Festkörperchemie gängigen Darstellungsmethoden wie z.B. solvothermale Synthesen und Reaktionen in Schmelzen, wie auch insbesondere die Kristallisation unter diesen Bedingungen, fanden in der Koordinationschemie kaum Anwendung.

Die Darstellung der ersten homoleptischen SE-Pyrazolate gelang G. B. DEACON *et al.* [6] lösemittelfrei. Jedoch lagen die erhaltenen Komplexe nur pulverförmig vor, so dass eine Umkristallisation solcher Verbindungen mit der Gefahr chemischer Veränderung unumgänglich war. In den letzten Jahren wurden von K. MÜLLER-BUSCHBAUM *et al.* zahlreiche neue homoleptische Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit weitgehend vollständigen Stickstoff-Koordinationen charakterisiert und synthetisiert [7, 8]. Dabei wurden unter Ausschluß von Solventien auf festkörperchemischem Syntheseweg die Selten-Erd-Metalle mit einfachen unsubstituierten aromatischen N-Heterozyklen als Oxidantien zur Reaktion gebracht. Diese neuen Reaktionssynthesen führten zu andersartigen Koordinationsverbindungen [8] und eröffneten einen neuen Weg für die Synthese von homoleptischen oder allgemein für neue komplexe mit einfachen unsubstituierten N-heterozyklischen-Liganden. Im Rahmen der systematischen Untersuchungen an neuen Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Elemente mit einer vollständigen Stickstoff-Koordination, sowie mit  $\pi$ -Bindungen-Koordination wurden von K. Müller-Buschbaum und C.C. Quitmann bereits Kristallstrukturen von einfachen unsubstituierten Stickstoff-Heterozyklen mit maximal ein oder zwei Stickstoff-Atomen im aromatischen Ring hergestellt [9].

Zur Erweiterung der Kenntnisse über die Selten-Erd-Amid-Chemie sollten in dieser Arbeit Untersuchungen auf weitere N-Heterozyklen, nämlich mit verschiedenen Triazol-Liganden, die drei Stickstoff-Atome in einem Fünfring besitzen, ausgeweitet werden. Dabei steht die Bildung von Kristallstrukturen unterschiedlicher struktureller Dimensionalitäten im Vordergrund. Die vorliegende Arbeit wurde präparativ weitgehend ohne Lösungsmittel mit

festkörperchemischen Synthesewegen [10], wobei es sich um die Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit einfachen gängigen Aminen handelt, durchgeführt. Hierbei spielen die Reaktivität der Selten-Erd-Metalle und die thermische Stabilität von Aminen eine besondere Rolle, da die Selten-Erd-Metalle direkt mit Schmelzen der Amine oxidiert werden können. Das Ziel ist, mit Hochtemperatur-Oxidations-Methoden von Selten-Erd-Metallen mit bislang nicht untersuchten einfachen 3-N-Heterozyklen (speziell Triazol-Derivaten) Selten-Erd-Metall-Triazolate zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Zersetzung ist zwar kinetisch gehemmt ist, jedoch wird durch sie der mögliche Temperaturbereich für die Schmelzreaktionen begrenzt. Des Weiteren sollten die erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls auf deren physikalische Eigenschaften hin untersucht werden. Die folgenden Abschnitte behandeln einerseits die allgemeinen Eigenschaften der SE-Metalle und Sonderstellungen von manchen Lanthanoid-Elementen und andererseits den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Amidkomplexe der Seltenerdmetalle.

## 1.2 Seltenerdmetalle

Zu den Seltenerdmetallen gehören neben den als Lanthanoiden bekannten 14 Elementen von Cer bis Luthetium, auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan der III. Nebengruppe. Durch ihren mit den Alkali- und Erdalkalimetallen vergleichbaren elektropositiven Charakter liegen die Seltenerdmetalle in der ihrer Stellung im Periodensystem entsprechenden stabilsten Oxidationsstufe +III vor. Die benachbarten Elemente zu den besonders stabilen Konfigurationen von Lanthan (nicht besetzte  $4f$ -Schale), Gadolinium (halbbesetzte  $4f$ -Schale) und Lutetium (vollbesetzte  $4f$ -Schale) können durch Aufnahme von Elektronen auch in der Oxidationsstufe +II oder durch Abgabe von Elektronen in der Oxidationsstufe +IV vorliegen. In Koordinationsverbindungen konnte bislang nur Cer in seiner höchsten Oxidationsstufe beobachtet werden, wohingegen zweiwertige Verbindungen von Samarium, Europium, Thulium, Ytterbium und seit kurzem auch von Neodym und Dysprosium bekannt sind [11]. Die dreiwertigen Lanthanoidkationen liegen in der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^n$  vor, wobei die  $4f$ -Orbitale aufgrund geringer radialer Ausdehnung im Inneren der Ionen durch die  $5s^2$ - und  $5p^6$ -Orbitale effektiv gegen die Einflüsse von etwaigen Liganden abgeschirmt werden [12]. Aus diesem Grund wird für die Koordinationsverbindungen der Lanthanoide ein überwiegend ionischer Bindungscharakter diskutiert, wodurch elektrostatische und sterische Faktoren bei der Komplexbildung in den Vordergrund rücken. Einige grundlegende Konzepte

der Nebengruppenchemie, z.B. die 18-Valenzelektronenregel, erweisen sich als nicht mehr zutreffend. Die schwache Wechselwirkung der 4f-Orbitale mit Ligandenorbitalen zeigt sich auch in einer geringen Ligandenfeldaufspaltung [12], weshalb in Verbindung mit der großen Spin-Bahn-Kopplung die Energiezustände der 4f<sup>n</sup>-Elektronenkonfigurationen näherungsweise über das Russel- Saunders-Kopplungsschema berechnet werden können [13]. Die Farbe der Seltenerdmetallverbindungen wird ebenfalls durch die geringe Ligandenfeldaufspaltung bestimmt. Während die diamagnetischen Komplexe in der Regel farblos sind, resultieren die Farben der übrigen Komplexe in der Oxidationsstufe +III aus Laporte-verbotenen 4f→4f Übergängen und werden nur schwach durch die Liganden beeinflusst. In der zweiwertigen Oxidationsstufe zeigen die Lanthanoide hingegen sehr intensive Farben, die durch einen Laporte-erlaubten 4f→5d-Übergang verursacht werden.

Die Besonderheiten der 4f-Orbitale beeinflussen neben den elektronischen auch die koordinativen Eigenschaften der Lanthanoidkationen. Die von Lanthan bis Lutetium steigende Kernladungszahl wird durch die 4f-Elektronen nur unzureichend abgeschirmt, wodurch die außen liegenden 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Elektronen eine größere effektive Kernanziehung erfahren und dadurch näher zum Atomkern wandern. Die daraus resultierende stetige Abnahme des Ionenradius bei zunehmender Atommasse ist unter dem Begriff Lanthanoidenkontraktion bekannt [14]. Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, liegen die Ionenradien von Yttrium und Lanthan im Bereich von denen der Lanthanoide, was sich auch in einer analogen chemischen Reaktivität zeigt.

**Tabelle 1:** Effektive Ionenradien [pm] nach Shannon [15] für Seltenerd-Ionen bei unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationszahlen.

Ln <sup>3+</sup> /C.N.	6	7	8	9	10	12
Sc <sup>3+</sup>	74.5 R		87.0 R			
Y <sup>3+</sup>	90.0 R	96.0	101.9 R	107.5 R		
La <sup>3+</sup>	103.2 R	110.0	116.0 R	121.6 R	127.0	136.0 B
Ce <sup>3+</sup>	101.0 R	107.0 G	114.3 R	119.6 R	125.0	134.0 B
Pr <sup>3+</sup>	99.0 R		112.6 R	117.9 R		127.0 G
Nd <sup>3+</sup>	98.3 R		110.9 R	116.3 R		124.0 B
Pm <sup>3+</sup>	97.0 R		109.3 R	114.4 R		
Sm <sup>3+</sup>	95.8 R	102.0 G	107.9 R	113.2 R		
Eu <sup>3+</sup>	94.7 R	101.0	106.6 R	112.0 R		
Gd <sup>3+</sup>	93.8 R	100.0	105.3 R	110.7 RB		
Tb <sup>3+</sup>	92.3 R	98.0 E	104.0 R	109.5 R		
Dy <sup>3+</sup>	91.2 R	97.0 E	102.7 R	108.3 R		
Ho <sup>3+</sup>	90.1 R		101.5 R	107.2 R	112.0	
Er <sup>3+</sup>	89.0 R	94.5	100.4 R	106.2 R		
Tm <sup>3+</sup>	88.0 R		99.4 R	105.2 R		
Yb <sup>3+</sup>	86.8 R	92.5 E	98.5 R	104.2 R		
Lu <sup>3+</sup>	86.1 R		97.7 R	103.2 R		
Sm <sup>2+</sup>		122	127	132		
Eu <sup>2+</sup>	117	120	125	130	135	
Tm <sup>2+</sup>	103	109				
Yb <sup>2+</sup>	102	108 G	124			
Ce <sup>4+</sup>	87		97		107	114
Tb <sup>4+</sup>	76 R		88			

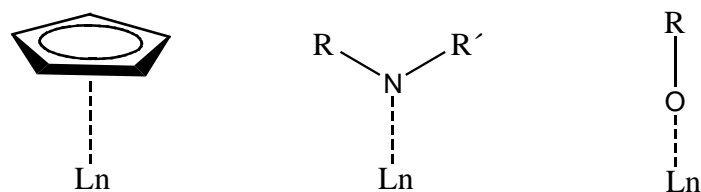
R aus  $r^3$  vs. V-Diagramm ( $r$  = Kationenradius,  $V$  = Volumen der Elementarzelle); B = berechnet; G = geschätzt.

Bedingt durch die großen Ionenradien – selbst das kleinste Seltenerd-Ion  $\text{Sc}^{3+}$  hat einen größeren Ionenradius als das um zehn Ordnungszahlen im Periodensystem weiter rechts stehende Gallium ( $\text{Sc}^{3+}$  74.5 pm,  $\text{Ga}^{3+}$  62.0 pm; C.N. 6) – werden im allgemeinen auch große Koordinationszahlen realisiert. Während bei den  $d$ -Übergangsmetallen und auch bei den Hauptgruppenelementen Koordinationszahlen von 2 bis 6 typisch sind, beobachtet man bei den Seltenerdmetallen überwiegend höhere Koordinationszahlen von 8 bis 12 [16]. Durch die Verwendung von sperrigen Liganden konnten allerdings auch Komplexe mit sehr niedrigen Koordinationszahlen realisiert werden [17]. Eines der größten Probleme beim Umgang mit den Koordinationsverbindungen der Seltenerdmetalle stellt die überwiegend extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit vieler Ausgangsverbindungen wie beispielsweise der Metalle und der daraus gebildeten Produkte dar. Durch die stark oxophile Natur der Seltenerdmetalle können gängige Reinigungsverfahren – z.B. Säulen-chromatographie – nicht angewendet werden und das Löslichkeitsverhalten der gebildeten Komplexe erlaubt nur eine begrenzte Zahl von Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Ether.



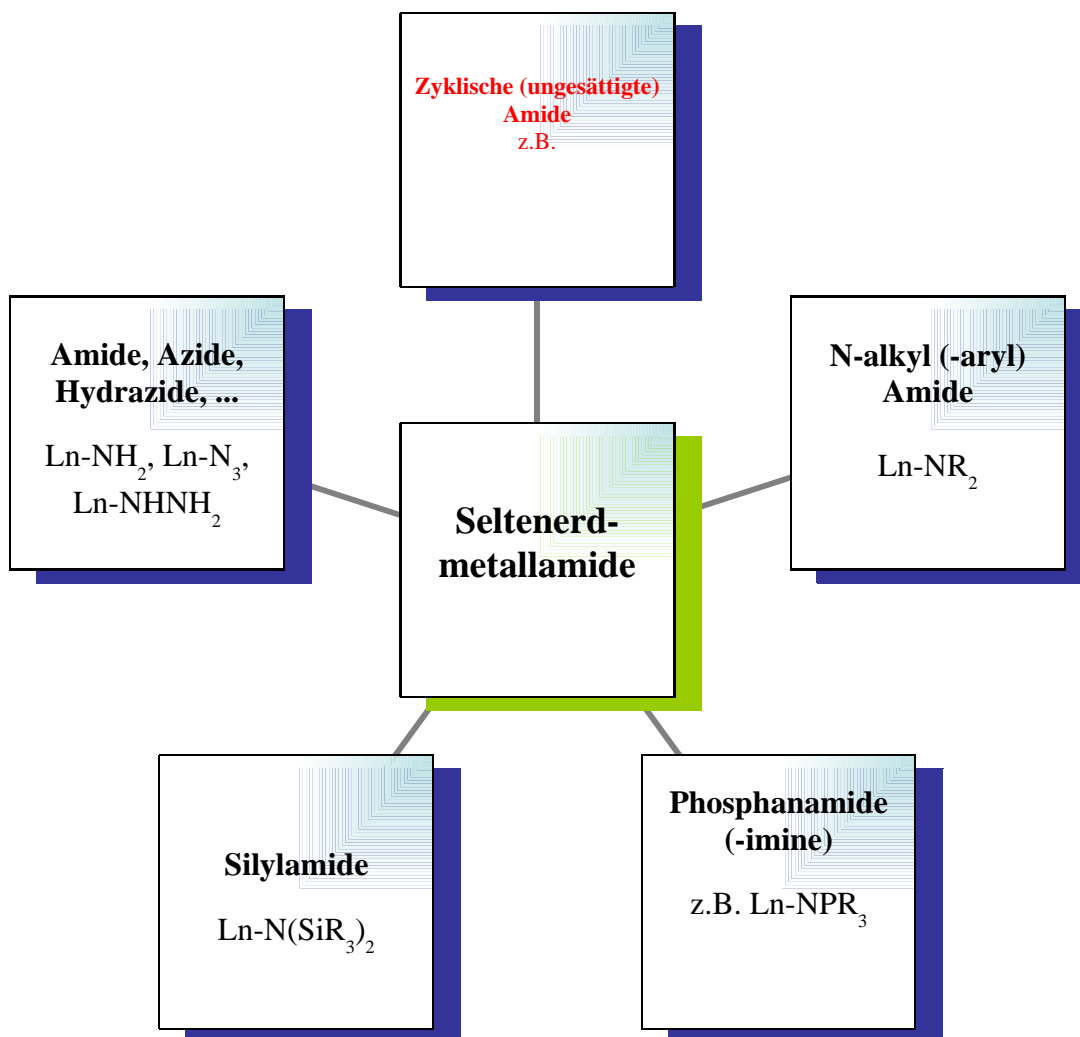
### 1.3 Amidkomplexe der Seltenerdmetalle

Mittlerweile finden zahlreiche verschiedene Ligandensysteme in der Komplexchemie der Seltenerdmetalle Anwendung, wobei die überwiegende Anzahl auf Cyclopentadienyl-(Cp) [18] und Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp\*) [19] basieren [20]. Weitere Ln-C-Bindungen werden z.B. mit Pentadienyl- [21], Indenyl- [22], Cyclooctatetraenid- (COT) [23], Aren- [24], Allyl- [25] und Alkyliliganden [26] realisiert. Neben diesen metallorganischen Verbindungen sind auch Koordinationsverbindungen mit Ln-P- [27], Ln-S- [28], Ln-O- [29] und Ln-N-Bindungen [30] bekannt. Die beiden letztgenannten Verbindungsklassen stellen mit den Alkoxy- und Amidliganden – neben dem Cp-Liganden und seinen Derivaten – die am häufigsten verwendeten Ligandentypen zur Stabilisierung von Seltenerdmetallkomplexen dar (Schema 1) [31]. Die Amide eröffnen dabei aufgrund der zweifachen Substituierbarkeit am Donoratom umfangreiche Möglichkeiten zum Liganden- und Komplexdesign.



**Schema 1:** Die drei wichtigsten Ligandtypen in der Koordinationschemie der Seltenerdmetalle.

Nach dem HSAB-Konzept von Pearson [32] stellen die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen harte Lewis-Säuren dar, wodurch sich Amide aufgrund ihrer Eigenschaften als harte Lewis-Basen für die Ausbildung stabiler Ln-N-Bindungen anbieten. Als Beispiele können hierfür die Aktivierung kleiner reaktionsträger Moleküle, die homogene Katalyse und generell organische Synthesen aufgezeigt werden [33]. In Schema 2 ist die Einteilung der wichtigsten Seltenerdmetallamide dargestellt. Da die Komplexchemie der Seltenerdmetalle normalerweise von großen, anionischen Ligandensystemen dominiert wird [34, 35], ist es nicht weiter verwunderlich, daß die Chemie der kleinen organischen N-Alkyl-, und N-heterozyklischen Amidliganden bislang wenig erforscht ist.



**Schema 2:** Formelle Einteilung der Seltenerdmetall-Amide nach den Stoffklassen der Liganden. Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden sind Rot markiert.

Daher war das Ziel dieser Arbeit, solvensfrei mit festkörperchemischen Methoden neuartige reine-N-Koordinationen mit verschiedenen 3-N-Heterozyklen (speziell mit Triazolaten) als Liganden zu erhalten. Daran sollten sich Untersuchungen ihrer magnetischen, thermischen und optischen (z. B. Lumineszenz) Eigenschaften anschließen.

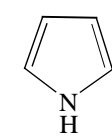
## II. Allgemeiner Teil

### 2. Chemische Arbeitsmethoden, Synthese und Reaktivität

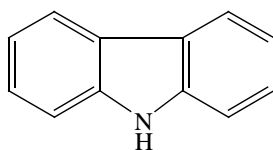
#### 2.1 Allgemeines

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der einfachen N-Heterozyklen auf die Koordinationverbindungen der Selten-Erd-Metall-Komplexen untersucht werden. Verbindungen von Selten-Erd-Metallen einfachen unsubstituierten 1N- und 2N-Heterozyklen wie Pyrrol, Pyrazol, 2,2-Pyridyl-Benzimidazol, 2,2-Dipyridylamin, Carbazol, und Indol wurden bereits synthetisiert und charakterisiert [7]. Daher war das Ziel dieser Arbeit, aus den 3-N-Heterozyklen wie 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol und 1,2,3-Triazolopyridin neue SE-Koordinationsverbindungen zu gewinnen und zu charakterisieren. In Schema 1 sind einige typische N-Heterozyklen dargestellt.

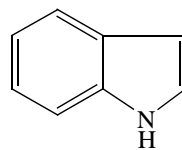
### 1-N-Heterozyklen



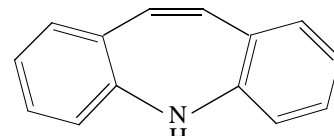
Pyrrol



Carbazol

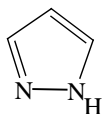


Indol

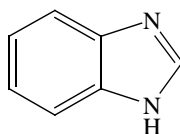


Iminostilben

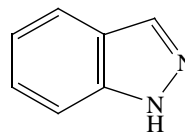
### 2-N-Heterozyklen



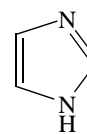
Pyrazol



Benzimidazol

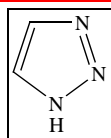


Indazol

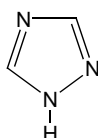


Imidazolinda  
zol

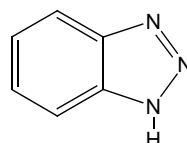
### 3-N-Heterozyklen



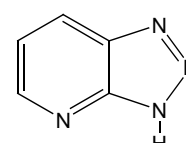
1,2,3-Triazol



1,2,4-Triazol



1-H-Benzotriazol



1-H-1,2,3-Triazolo-[4,5-b]  
pyridin

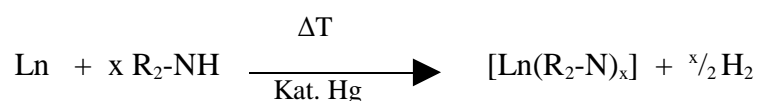
**Schema 3:** Einfache, unsubstituierte aromatische Stickstoff-Heterozyklen, eingeteilt nach der Anzahl ihrer Stickstoffatome im Fünfring. Rot hervorgehoben sind die Liganden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

In dieser Arbeit soll vor allem die entstehende Kristallstruktur der Verbindung einerseits ohne jeglichen Einfluss von Solvatmolekülen und andererseits die Reaktion von Triazol mit Selten-Erden bei Anwesenheit von Pyridin und Pyrrol (1-N-Ligand) als Überschussreagenz untersucht werden. Das Interesse an Synthesen, in denen verschiedene Stickstoff-Liganden miteinander konkurrieren, liegt darin zu untersuchen, welcher Bindungscharakter zur Koordination von den Selten-Erd-Elementen bevorzugt wird. Die erhaltenen Komplexe

werden anhand von IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und Thermoanalyse vollständig charakterisiert.

## 2.2 Hochtemperatur-Oxidationen

Unter der hier vorgestellten Hochtemperatur-Oxidation versteht man eine formal einfache Redoxreaktion von Selten-Erd-Elementen mit Amin-Liganden. Hierbei sind die Reaktivität der Selten-Erd-Metalle und die thermische Stabilität der Amine von besonderer Wichtigkeit, da die Selten-Erd-Metalle direkt thermisch mit Aminen oxidiert werden [37- 49]. Es handelt sich um die Reaktionsgleichung:



Die Synthese erfolgt durch direkte, lösungsmittelfreie Umsetzung des Seltenerdmetalls mit einem Überschuß an Triazol bei Zugabe einer geringen Menge Quecksilber, welches die Metalloberfläche durch Amalgambildung aktiviert. Die Auswahl des eingesetzten Liganden hinsichtlich der Anzahl und Position seiner Ringstickstoffatome hat einen großen Einfluss auf die Verknüpfung der Baueinheiten, die wiederum die Dimensionalität der Struktur beeinflussen.

Bei der Reaktion mit Selten-Erd-Metallen mit einfachen heterozyklischen aromatischen Aminen, wie z.B. 1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol wurden bisher stets Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen erhalten, die höhere Dimensionalitäten aufweisen. In dieser Arbeit wurden mit 1,2,4-Triazol neben dreidimensional- (wie z.B.  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  und  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ ) [50] auch zweidimensional- verknüpfte (wie bei  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ ) Amid-Netzwerke der Selten-Erd-Triazolate erhalten. Bei  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  handelt es sich um die erste homoleptische SE-N-Verbindung dieser Dimensionalität. Auch die Umsetzungen mit 1,2,3-Triazol liefern dreidimensionale Amid-Netzwerke ( $^3_\infty[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ ). Dagegen werden bei der Umsetzung von SE-Metallen mit Triazolderivaten mit größerem räumlichen Anspruch wie Benzotriazol tendenziell zunächst eindimensionale Koordinationspolymere  $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce, Pr;  $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , SE = Nd, Tb, Yb;  $^1_\infty[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  [51] und  $^1_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  gebildet. Allerdings wurde auch eine erste homoleptische Benzotriazolat-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur in der

Verbindung  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  hergestellt. Als Alternative zu den einfachen unsubstituierten Triazolen wurden Hochtemperatur-Oxidations-Synthesen mit 1*H*-1,2,3-Triazolo-[4,5-*b*]pyridin und Europium-Metall durchgeführt und führten zur ersten homoleptischen 1,2,3-Triazolopyridin-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_3]$ .

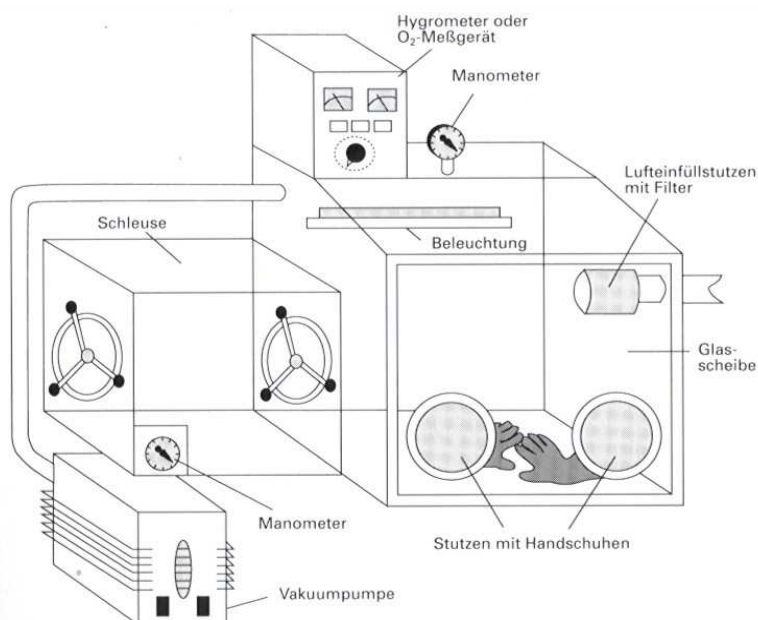
Unter diesen extremen Synthesebedingungen ist somit der Bereich der „mehrdimensionalen Koordinationspolymere“ erschlossen, der mit einfachen, kleinen Aminliganden aus Lösung, bei denen mit Solvatbildung zu rechnen ist, gänzlich unzugänglich ist. Dabei stand die systematische Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen dieses Synthesekonzepts, mit verschiedenen N-Heterozyklen hochaggregierte Systeme zu erhalten, im Vordergrund dieser Arbeit.

## 2.3 Apparative Methoden

Alle Hochtemperatur-Oxidations-Synthesen wurden in Duran-Glas-Ampullen durchgeführt. Diese wurden vor dem Befüllen mit den Edukten an einer Stelle verjüngt und nach dem Befüllen unter Vakuum zugeschmolzen. Aufgrund der hohen Oxophilie der Selten-Erd-Metalle und der teils vorhandenen Hydrolyseempfindlichkeit der Liganden mussten alle Arbeitsschritte unter inerten Bedingungen, d.h. unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Zuerst wurden die Duran-Glass-Ampullen aus einer langen Glassröhre am Gebläsebrenner hergestellt. Vor der Verwendung wurden die Ampullen sowie alle benötigten Geräte (wie Spatel, Trichter, Pipetten etc.) eine Woche im Trockenschrank bei 80 °C belassen. Das Abwiegen der Substanzmengen von Selten-Erd-Metallen bzw. Liganden wurde in einer Handschuhbox unter Ausschluss der Atmosphäre vorgenommen (siehe Abb. 1). In dieser kann der Sauerstoff- und Wassergehalt durch ständiges Umwälzen über einen Kupferkatalysator und ein Molekularsieb unter 0,3 bzw. 0,5 ppm gehalten werden. Um das Herein- und Herausbringen von Chemikalien und Arbeitsgeräten zu ermöglichen, ist die Box mit zwei verschiedenen großen Vakuumschleusen ausgestattet. Des Weiteren ist in der Glove-Box ein Polarisationsmikroskop vorhanden, unter dem die entstandenen Produkte untersucht werden können. Im Inneren der Handschuhbox herrscht eine sich immer wieder erneuernde Argon-Atmosphäre frei von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Selten-Erd-Metalle und Liganden werden in dieser Box aufbewahrt. Die benötigten Geräte werden über eine Schleuse ins Innere der Glove Box befördert. Über zwei Gummihandschuhe kann im Inneren der Box gearbeitet werden. Die abgewogenen

Substanzmengen werden in die Duran-Glas-Ampullen gefüllt. Bevor die Ampullen der Handschuhbox entnommen werden dürfen, müssen sie mit einem luftdichten Hahn („Quick-Fit“) verschlossen werden. Nach der Entnahme aus der Box werden die mit Argon gefüllten Ampullen evakuiert. Dazu werden sie an eine Glas-Apparatur, die mit einer Vakuumpumpe verbunden ist, angebracht („Vacuum-Line“). Ist eine der in der Ampulle vorhandenen Komponenten stark flüchtig, z.B. 1,2,3-Triazol, Pyridin oder Pyrrol, so muss diese vor dem Evakuieren mit flüssigem Stickstoff ausgefroren werden. Das Ausfrieren und Evakuieren werden dann dreimal wiederholt, um das Argon weitgehend aus der Ampulle zu entfernen. Die Vakuum-Line kann sowohl zum Evakuieren als auch zum Einkondensieren von Gasen oder zum Fluten von Gefäßen oder Apparaturen mit Argon dienen. Das zum Fluten benötigte Argon wird über vier Trockentürme, die u.a. KOH und Kieselgel enthalten, und danach über einen 700°C heißen Titan-Schwamm gereinigt und getrocknet. Die evakuierten Glas-Ampullen werden am Gebläse-Brenner vollständig verschlossen und in einen Röhrenofen platziert. Von einem Computer aus wird das gewünschte Temperaturprogramm gestartet. Im Falle eines pulverförmigen Produktgemenges können zusätzlich Temperschnitte mit Heiz- und Abkühlprogramm ausgeführt werden.

Alle erhaltenen Produkte wurden in einer Handschuhbox aus den jeweiligen Reaktionsgefäßen entnommen und z.B. in Glaskapillaren (Röntgenstrukturanalyse, Raman-Spektroskopie), unter Argon eingeschlossen und auf ihre Eigenschaften untersucht.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau einer Argon-Glove-Box

## 2.4 Verwendete Chemikalien

**Tabelle 2:** verwendete Chemikalien

<b>Substanz</b>	<b>Bezugsquelle</b>	<b>Physikalische Daten</b>	<b>Reinheitsgrad</b>
Lanthan	ChemPur	Smp. 920°C	99,9%

Cer	Alfa	Smp. 798°C	99,9%
Praseodym	Alfa	Smp. 931°C	99,9%
Neodym	Alfa	Smp. 1024°C	99,9%
Samarium	ABCR	Smp. 1074°C	99,9%
Europium	Alfa	Smp. 826°C	99,9%
Gadolinium	ChemPur	Smp. 1312°C	99,9%
Dysprosium	ChemPur	Smp. 1407°C	98%
Holmium	ChemPur	Smp. 1474°C	99,9%
Thulium	ChemPur	Smp. 1545°C	99,9%
Ytterbium	STREM	Smp. 824°C	99,9%
Quecksilber	Riedel-de-Haen		99,998%
1,2,3- 1 <i>H</i> Triazol (N <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	ACROS	Smp. 23°C Sdp. 203°C	97%
1,2,4- 1 <i>H</i> Triazol (N <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )	ACROS	Smp. 121°C Sdp. 260°C	99%
1 <i>H</i> -Benzotriazol (N <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	ACROS	Smp. 99°C Sdp. 204°C	99%
1 <i>H</i> -1,2,3-Triazolo- [4,5- <i>b</i> ]pyridin (N <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )	Aldrich	Sdp. 208°C	98%
Pyrrol (NC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> )	ACROS	Sdp. 131°C	98%
Pyridin (NC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	ACROS	Sdp. 115°C	99%

### III Physikalische Methoden

Zur Charakterisierung der Strukturen der neu synthetisierten Selten-Erd-Amin-Komplexe dienen eine Reihe von analytischen Methoden, von denen im Folgenden die Röntgenbeugung, die IR-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie, das EDAX-Verfahren, die Elementaranalyse, die Thermoanalyse und die magnetische Messung erläutert werden.

#### 3.1 Röntgenographische Methoden



Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Aufnahmeverfahren zur röntgenographischen Untersuchung der verwendeten Edukte sowie der erhaltenen Produkte angewendet. Die Pulverdiagramme wurden mit einem Stadi-P-Gerät der Firma *STOE* (Debye-Scherrer-Geometrie,  $\text{CuK}\alpha_1$ , Monochromator) aufgenommen [52]. Einkristall-Untersuchungen erfolgten an einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS II) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung [53].



**Abbildung 2:** Foto eines Pulverdiffraktometers (STOE, Stadi P) (links) und eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS II) (rechts).

### 3.1.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Unter Schutzgasatmosphäre wurde der gezüchtete Kristall mit inertem, viskosem Perfluoropolyether umschlossen. Ein geeigneter Kristall wurde mit Hilfe der zähflüssigen Substanz auf die Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare geheftet und in ein Markröhrchen von 0,1 – 0,5 mm eingeführt, welches anschließend in den Goniometerkopf eingespannt wird. Der Goniometerkopf wurde auf das Diffraktometer montiert. Zur Verfügung stand ein Einkristalldiffraktometer (STOE, IPDS2) mit Flächenzähler. Als Röntgenstrahlung wurde eine  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ ) verwendet. Der Kristall wurde zentriert und zur Ermittlung der Streufähigkeit wurden einige Aufnahmen in verschiedenen Orientierungen aufgenommen. Nach Bestimmung der Gitterparameter erfolgte die Messung

der Intensität der Reflexe nach der  $\omega/2\theta$ -Scan-Technik. Anschließend erfolgte die Auswertung mit dem Programmpaket SHELX. Die Bestimmung der Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungsbedingungen [Tables of Crystallography] vorgenommen und das Phasenproblem konnte mit Hilfe der direkten Methoden durch das Programm SHELXS-97 gelöst werden. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 verwendet. Für alle vermessenen Verbindungen sind die kristallographischen Daten und jeweils ein verfeinertes Strukturmodell in dieser Arbeit aufgeführt.

### 3.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Pulverdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie) verwendet. In der pulverförmigen Probe befinden sich stets Kristallite, die zufällig so orientiert sind, daß für einige Netzebenenscharen die *Braggsche* Reflexionsbedingung erfüllt ist. Alle für eine bestimmte Netzebenenschar  $hkl$  zufällig in Reflexionsstellung befindlichen Kristallite reflektieren unter dem gleichen Glanzwinkel  $2\theta_{hkl}$ . Das Pulverdiffraktometer registriert die Reflexintensitäten in Form eines Peak-Profiles mit Hilfe eines Flächendetektors. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden neben einer hohen Winkelauflösung zuverlässige Intensitäten erhalten. Eine Auswertung und damit eine Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten geschieht nach Bearbeitung des Diffraktogramms durch das Programm WinXPOW, mit dem auch Röntgenpulverdiffraktogramme simuliert werden können. Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme werden die Substanzen so verrieben, so dass ihre Streukraft und Kristallinität erhalten bleiben, und in ein Markröhrchen (Durchmesser 0,3 mm) überführt.

### 3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen basiert auf der Möglichkeit, die komplexe Elektronendichtefunktion durch Fouriertransformation in Einzelwellen  $F_0(hkl)$  zu zerlegen. Sind die Fourierkoeffizienten mit der Amplitude  $|F_{hkl}|$  und dem koordinatenabhängigen Term  $e^{i\varphi}$ , die „Phase“, bekannt, so lässt sich durch Fouriersynthese die Kristallstruktur bestimmen [54].

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi(hx+ky+lz)}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)]) + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt darin, dass Amplitude und Phaseninformation nicht direkt zugänglich sind. Vielmehr lassen sich nur Intensitäten  $I_0(hkl)$ , die dem Quadrat des Betrages der Strukturamplitude proportional sind, aus den Fourierkoeffizienten ermitteln.

$$I_0(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Mit Hilfe von verschiedenen Verfahren lässt sich das „Phasenproblem“ [55,56] der Röntgenstrukturanalyse lösen.

Mit der *Patterson-Synthese* erhält man vorwiegend das Teilgitter der „schweren“ elektronenreichen Atome. Dabei verwendet man die direkt gemessenen  $F^2$ -Werte zur Berechnung der Patterson-Funktion:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)]) + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]$$

Als Ergebnis erhält man keine Atomlagen, sondern Abstandsvektoren zwischen den einzelnen Gitterteilchen mit den zugehörigen Intensitäten.

Die „*direkten Methoden*“ ermitteln direkt über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices (hkl) über zueinandergehörige Reflextripel. Dabei ist das Phasenproblem bereits berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu weiteren Strukturfaktoren. Mit einer Fouriersynthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum_{hkl} \|F_0\|}$$

( $F_0$  = beobachteter Strukturfaktor,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor)

Mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese lassen sich durch Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren die Lagen der leichten Atome bestimmen. Mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least-square“-Verfeinerung, Berechnung mehrerer Zyklen unter

möglichst ständiger Verbesserung des R-Wertes) ist es möglich, die Lageparameter der einzelnen Atome sehr genau zu bestimmen. Das erhaltene Strukturmodell kann durch Absorptionskorrektur, Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und Hinzunahme eines Wichtungsfaktors, der berücksichtigt, dass die Reflexe eines Datensatzes mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen wurden, weiter verfeinert werden.

### 3.1.4 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten der bereits publizierten Strukturen wurden an das *Cambridge Crystallographic Data Centre* als Zusatzpublikationen übermittelt. Kopien können bei Anfrage an CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: +(44)1223-336-033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der jeweiligen CCDC-Nummer kostenfrei erhalten werden. Für die unveröffentlichten Verbindungen wurden die Lageparameter, die Koeffizienten  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] und die Koeffizienten des Schwingungstensors  $U_{ij}$  [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] aufgelistet.

**Tabelle 3:** CCDC-Nummern einiger in dieser Arbeit synthetisierter Verbindungen

CCDC-Nummern	Verbindung
296983	$^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$
296984	$^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$
294357	$^1_{\infty}[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$
294360	$^1_{\infty}[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$
294359	$^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$
294358	$^1_{\infty}[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$

## 3.2 Spektroskopische Methoden

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie gelingt der Nachweis für das Vorhandensein bestimmter Baugruppen in Verbindungen. Grundlage dieses Verfahrens ist die Anregung von Schwingungen durch elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlängen im Infrarotbereich liegen. Genauere Betrachtungen der physikalischen und quantenmechanischen Vorgänge während der Absorption führen zu der Auswahlregel, daß nur solche Moleküle bzw. Baugruppen IR-aktiv sind, die bei der Anregung ihr Dipolmoment ändern. Der mathematische Formalismus der Gruppentheorie macht es möglich, die Anzahl der Schwingungen bei Kenntnis der vorliegenden Symmetrie zu ermitteln. Um die möglichen Schwingungen von Baugruppen und komplexen Ionen in Festkörpern und Kristallen zu ermitteln, wird sich der Faktorgruppenanalyse bedient. Bei der Einbindung von isolierten Molekülen in einen Kristall treten an die Stelle der Auswahlregeln für das freie Molekül die der Punktlagensymmetrie

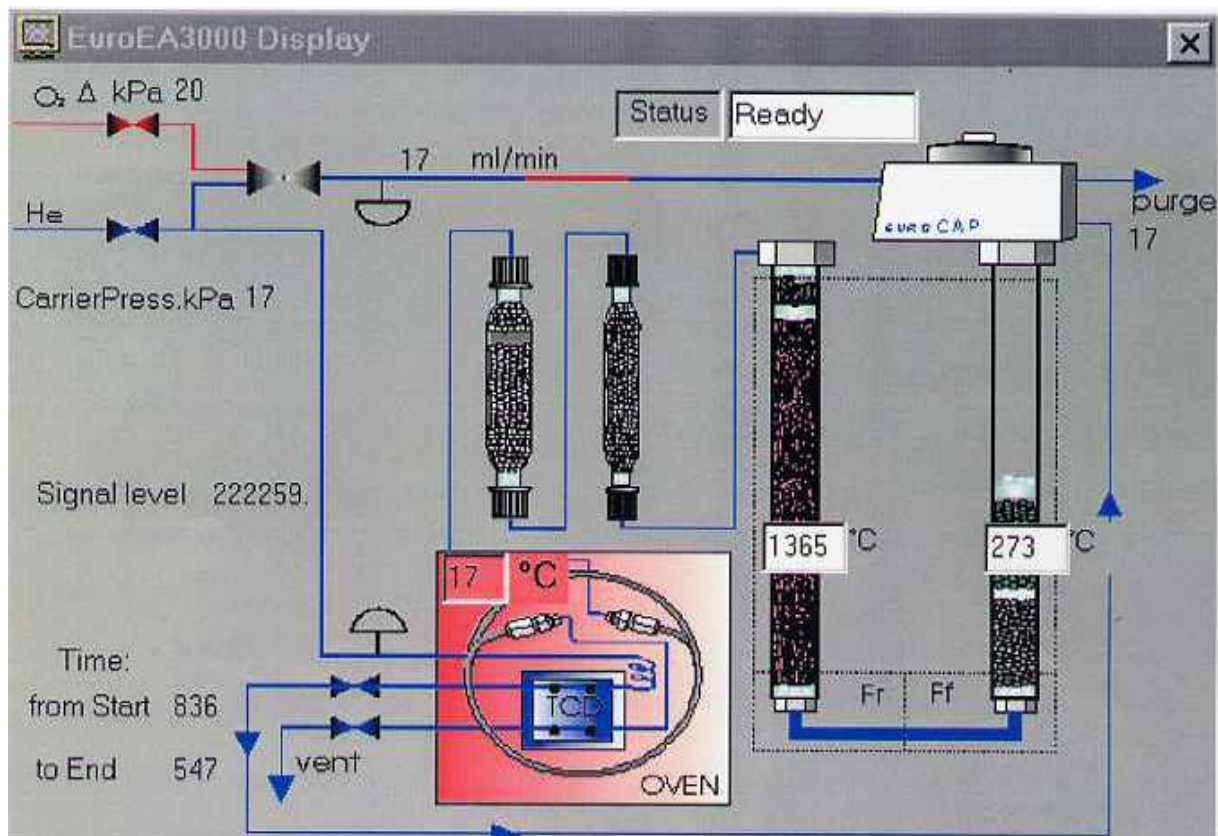
(site symmetry). Korrelationstabellen [57,58] geben darüber Auskunft, wie die Rassen der Schwingungen des freien Moleküls bzw. komplexen Ions in die Symmetrierassen der Punktlage und der Faktorgruppe übergehen. Damit ist noch keine Aussage über das Auftreten aller Banden möglich, da die jeweiligen Intensitäten neben Überlagerungen auch durch Übergangswahrscheinlichkeiten geprägt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde oft so verfahren, daß gemessene Spektren mit bekannten Spektren verglichen wurden. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden ca. 5 mg der Probensubstanz mit 2-3 Spatelspitzen (50 mg) getrockneten Kaliumbromids in einer Achatreibschale fein verrieben. Das Pressen der Tabletten erfolgte mit 10 Tonnen (ca. 15 min). Die Aufnahmen wurden in einer evakuierten Probenkammer (10<sup>-3</sup> mbar) in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 7000 cm<sup>-1</sup> (MIR-Bereich) bei Raumtemperatur angefertigt. Für die Aufnahme von IR-Spektren an Einkristallen wurden ausgewählte Einkristalle in KBr gepresst. Zur Aufnahme von Spektren im FIR-Bereich wurde die Substanz mit PE verrieben und bei einem Druck von 5t zu einer Tablette gepresst.

### **3.3 Das EDAX-Verfahren**

Beim EDAX-Verfahren (Energy-Dispersive-X-ray-Analysis) wird die zu analysierende Probe durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops angeregt, und, da die beim Rückfall angeregter, kernnaher Elektronen ausgesendete Fluoreszenz spezifisch für die einzelnen Elemente ist, wird so die Unterscheidung und Bestimmung verschiedener chemischer Elemente möglich. Die registrierten Wellenlängen geben Aufschluß über die in der Probe enthaltenen Elemente, die Strahlungsintensitäten über die prozentualen Atomverhältnisse. Dies kann außerdem für die Analyse leichter Atome z.B. auf Sauerstoff-Kontaminationen genutzt werden, da Sauerstoff und Stickstoff in Röntgenbeugungsmethoden nur schlecht unterschieden werden können, insbesondere da eine Verbrennungs-Elementaranalyse von Sauerstoff in Gegenwart von Selten-Erd-Elementen versagt.

### **3.4 Elementaranalyse**

Die Gehalte der dargestellten Verbindungen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden durch Mikroverbrennungsanalyse bestimmt.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Mikroverbrennungsanalysen-Geräteaufbaus.

Die Oxidation der Probe erfolgt im Reaktorrohr unter Sauerstoff. Durch die exotherme Oxidation der Zink-Kapsel werden hohe Oxidationstemperaturen zwischen (1600- 1800°C) erreicht und durch den Einsatz von Oxidationskatalysator wird eine Spontane und qualitative Umsetzung in  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , und  $SO_2$  gesichert. Die Auftrennung der Reaktionsgase erfolgt in einem eingebauten gaschromatographischen System und die Detektion erfolgt an einem hochempfindlichen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Einwaage erfolgte bei allen Verbindungen unter Schutzgas. Diese Untersuchungen liefern Hinweise auf mögliche Verunreinigungen mit Edukten oder anderen Produkten. Da alle Synthesen solvensfrei und nur mit N-Heterozyklen verlaufen, wurde das Element Sauerstoff nicht analysiert. Die Oxidbildung in Anwesenheit von Selten-Erd-Element verhindert eine sinnvolle Bestimmung ohnehin.

### 3.5 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die thermische Analyse umfasst einige Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemenges sowie eines Reaktionsgemenges als

Funktion der Temperatur und/oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Zwischen folgenden thermoanalytischen Untersuchungsmethoden [59, 60] wird hierbei unterschieden: -Differenzthermoanalyse (DTA) -Thermogravimetrie (TG) und Derivate Thermogravimetrie (DTG) -Dynamische Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) ist es möglich, bei physikalischen Umwandlungen mehrere Parameter wie Umwandlungstemperatur, Umwandlungsenthalpie und die Wärmekapazität gleichzeitig zu ermitteln. Bei der DTA werden in einem Ofen die zu untersuchende und eine Referenzsubstanz (z.B. Korund) mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird als Funktion der Temperatur der Vergleichssubstanz oder der Zeit aufgetragen. Verändert sich die Probe, so weicht ihre Temperatur von jener der Referenzsubstanz ab. Im Falle einer höheren Temperatur findet ein exothermer Vorgang statt, während bei einem endothermen Vorgang ein Sinken der Temperatur der Probe im Gegensatz zur Referenzsubstanz zu verzeichnen ist. Der Umwandlungspunkt wird anschließend graphisch aus der Kurve ermittelt. Bei der Thermogravimetrie (TG) registriert man mit Hilfe einer „Thermowaage“ die Massenänderung der Probe während eines kontinuierlichen Temperatur-Programms. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau einer DTA/TG-Anlage. Mit einer kombinierten DTA/TG/MS-Apparatur war es möglich, die thermischen Abbauprodukte einer Verbindung massenspektrometrisch nachzuweisen.

### **3.6. Lumineszenz und Magnetismus**

Wichtige Eigenschaften von Festkörperverbindungen der Lanthanoide (4f-Elemente;  $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}$ ) sind ihre spezifischen Lumineszenzerscheinungen sowie ihre magnetischen Eigenschaften.

#### **3.6.1 Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidverbindungen**

Die 13 auf das Lanthan folgenden Elemente (Cer bis Ytterbium) zeichnen sich durch eine unvollständig gefüllte 4f-Schale aus. Die  $f \rightarrow f$ -Übergänge sind für elektrische Dipol-Prozesse aufgrund der Laporte-Auswahlregel verboten (Paritätsverbot). Trotzdem können diese Übergänge beobachtet werden, denn 5d-Zustände, d. h. Zustände entgegengesetzter Parität,

können den 4f-Zuständen durch ungerade Kristallfeldniveaus zugemischt werden. Dadurch wird die Paritäts-Auswahlregel gelockert, denn die 4f-Zustände besitzen keinen reinen f-Charakter mehr. Die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge lautet  $|\Delta J| \leq 6$ , wobei  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 3$  und  $0 \rightarrow 5$  verboten sind [61- 64].

Die schmalen, im Gegensatz zu Übergangsmetallen (d-Elementen) häufig lumineszenten Übergänge eines gegebenen  $\text{Ln}^{3+}$ -Kations erfolgen stets bei nahezu gleicher Wellenlänge, wobei sich die Metall-Ligand-Abstände im Verlauf der An- bzw. Abregung nicht ändern (*Franck-Condon-Prinzip*). Prinzipiell sind die optischen Eigenschaften von Verbindungen mit den 14 dreiwertigen Lanthanoiden gut verstanden [65]. Trotzdem ist es interessant, neue Wirtsgitter für spezielle Anwendungen zu finden, denn meist ist die reine Lanthanoidverbindung aufgrund von Lumineszenzlöschung nicht zu strahlungsintensiven Übergängen befähigt, die in einem optisch inerten Wirtsgitter verdünnte jedoch sehr wohl. Man sucht z. B. noch immer nach anwendungstauglichen grünen Leuchtstoffen für Dreifarbenlampen [66]. Sehr aktuell ist hier das sogenannte "Quantum Cutting" ("Down Conversion": aus einem Photon hoher Energie werden zwei Photonen mit halbem Energie-Inhalt), [67] der entsprechende Umkehrprozess ("Up Conversion") [68] oder die "Charge-Transfer"-Lumineszenz. [69]

Bei der Betrachtung von zweiwertigen Lanthanoid-Kationen gilt für die  $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ -Übergänge das Gleiche wie für das entsprechende isoelektronische dreiwertige Kation, allerdings zu kleineren Energien hin verschoben. Demzufolge kann man auch für die Lumineszenz zunächst Analoges wie bei dreiwertigen Lanthanoidverbindungen erwarten. Allerdings lassen sich zusätzlich  $4f^n \leftrightarrow f^{n-1}5d^1$ -Übergänge beobachten, die sehr intensiv, weil paritätserlaubt sind. Da sich im Verlaufe der An- bzw. Abregung auch die Metall-Ligand-Abstände merklich ändern, zeigen sich breite Übergänge, deren energetische Lage stark von der chemischen Umgebung abhängig ist. Je nach Lage der Energieniveaus folgt daraus entweder schmale f-f-Lumineszenz, breite f-d-Lumineszenz oder sogar beides [70].

### 3.6.1.1 Lumineszenz-Spektroskopie

Trifft ein Photon mit geeigneter Frequenz  $\nu$  auf ein Ion im Festkörper im Grundzustand  $\Psi_0$ , so kann es absorbiert werden und das Molekül bzw. Atom in einen elektronisch angeregten Zustand  $\Psi_1$  anheben. Durch spontane Emission bzw. durch zusätzlich unter dem Einfluss der



Lichtquelle stimulierte Emission kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Bei diesem Prozess wird Energie frei:

$$\Delta E = E(\Psi_i) - E(\Psi_0) = h\nu$$

$h$	:	Plancksches Wirkumsquantum
$\nu$	:	Frequenz des Photons
$E(\Psi_i)$	:	Energie des Zustandes $i$
$\Delta E$	:	Energiedifferenz

Typische Energien von solchen elektronischen Übergängen betragen einige Elektronenvolt ( $1\text{eV} = 8065,5\text{ cm}^{-1}$ ). Durch Messen eines UV/VIS-Spektrums lassen sich somit Informationen über den elektronischen Aufbau der Ionen gewinnen. Anzumerken ist, dass aufgrund von quantenmechanischen Auswahlregeln für Elektronenübergänge manche Übergänge nicht erlaubt sind (z.B. Paritätsverbot bei f-f-Übergängen). Dies bewirkt, dass solche Übergänge eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen und somit von sehr geringer Intensität sind, was eine Detektion erschweren kann bzw. unmöglich macht.

### 3.6.2 Magnetische Eigenschaften von Lanthanoidverbindungen

Neben den typischen Eisen-Metallen (Eisen, Cobalt, Nickel) sind es gerade die Metalle der Lanthanoide, die sich durch Ferromagnetismus auszeichnen. Hervorzuheben ist hierbei das Gadolinium, das zwar nicht die hohen Curie-Temperaturen zeigt wie die 3d-Übergangsmetalle 16 Vertreter (Fe:  $770^\circ\text{C}$ , Co:  $1130^\circ\text{C}$ , Ni:  $370^\circ\text{C}$ ), mit  $T_c = 20^\circ\text{C}$  jedoch immerhin das vierte Element darstellt, das sich bei Raumtemperatur ferromagnetisch verhält [71]. Die antiferromagnetischen Nachbarelemente des Gadoliniums (insbesondere Terbium und Dysprosium) sind in dieser Hinsicht mit Eisen zu vergleichen.

Generell sind Gadolinium-Verbindungen mit hohen Ordnungstemperaturen und großen magnetokalorischen Effekten für verschiedenste Anwendungen von Interesse. Besonders aber Legierungen und Verbindungen mit Lanthanoid-Elementen in verschiedenen Oxidationsstufen oder Valenzzuständen (z. B. CeIII/CeIV, EuII/EuIII und YbII/YbIII) [72] lassen interessante Eigenschaften bezüglich ihrer magnetischen Ordnungsphänomene erwarten. Während sich die  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen ( $d^5$ -System) in MnO als Prototyp des oxidischen Antiferromagnetismus durch Superaustausch-Wechselwirkungen spinkompensierend anordnen, erfolgt dies für die  $\text{Eu}^{2+}$ - bzw.  $\text{Gd}^{3+}$ -Kationen ( $f^7$ -System) in EuO bzw. GdN

ferromagnetisch. Der Granat **Y**ttrium **I**ron **G**arnet (YIG) findet seit geraumer Zeit in der magnetischen Datenspeicherung und in Funktelefonen Verwendung.

Im Rahmen dieser Arbeit lässt die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten Aussagen über mögliche intramolekulare magnetische Wechselwirkungen zu. Der temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität erlaubt Rückschlüsse auf die Art der magnetischen Wechselwirkung.

### 3.6.2.1 Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment [73]

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Zustandes. Das magnetische Verhalten des Stoffes wird durch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  charakterisiert. Sie ist, physikalisch gesehen, der Proportionalitätsfaktor, der die Magnetisierung  $M$ , die der Stoff in einem Magnetfeld erfährt, mit der Stärke des Feldes  $H$  in Beziehung setzt.

$$M = \chi \cdot H$$

Da  $\chi$  eine dimensionslose Größe ist, wählt man für die Vergleichbarkeit die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  mit  $V_{\text{m}}$  als molarem Volumen:

$$\chi_{\text{mol}} = \chi \cdot V_{\text{mol}}$$

Diamagnetismus tritt bei allen Stoffen auf, als Folge gepaarter Elektronen. Ein angelegtes äußeres Magnetfeld induziert in den Orbitalen gemäß der Lenzschen Regel einen elektrischen Kreisstrom, der ein Magnetfeld erzeugt, welches ersterem entgegengesetzt ist. Deshalb ist bei Substanzen die nur gepaarte Elektronen haben, und die als diamagnetisch bezeichnet werden, die Suszeptibilität negativ ( $\chi_{\text{mol}} < 0$ ). Sie ist weder temperatur- noch magnetfeldabhängig. Diamagnetische Stoffe werden von einem inhomogenen Magnetfeld abgestoßen.

Paramagnetismus ist temperaturabhängig und wird nur bei Stoffen mit ungepaarten Elektronen beobachtet. Diese richten sich in einem äußeren Magnetfeldes aus und bewirken so eine zusätzliche magnetische Induktion parallel zum angelegten Magnetfeld. Die paramagnetische Suszeptibilität ist damit größer Null ( $\chi_{\text{mol}} > 0$ ) und ist etwa um den Faktor 100 größer als die diamagnetische. Für paramagnetische Stoffe lässt sich aus den experimentell ermittelten Suszeptibilitäten ein effektives mittleres magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$

$$\mu_{eff} = 1/N_L \cdot \sqrt{3RT\chi_{mol}} = 2,828\sqrt{\chi_{mol}T}$$

Angeben.

Eine häufig verwendete Größe zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften, insbesondere bei Komplexen der Verbindungen der 4f-Elemente, ist das effektive magnetische Moment, das sich aus der Suszeptibilität und der korrespondierenden Temperatur berechnen lässt:

$$\mu_{eff} = \left( \frac{3k_B}{N_A} \chi^T \right)$$

Hierbei beschreibt  $N_A$  die Avogadro-Zahl und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Treten die Spins untereinander nicht in Wechselwirkung, so ist das effektive magnetische Moment unabhängig von der Temperatur, und es gilt:

$$\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{g^2 S(S+1)}$$

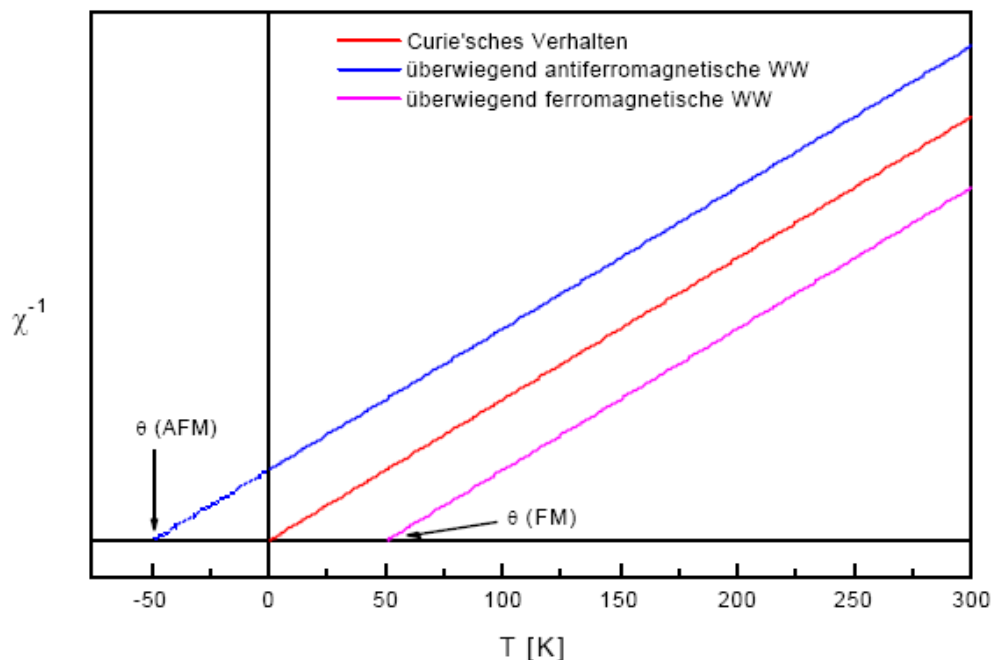
$S$  ist hierbei die Spinquantenzahl,  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton und  $g$  der Landé-Faktor.

Bei der Darstellung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur ergibt sich eine Gerade, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft.

Im Jahre 1907 modifizierte P. Weiss das Curie'sche Gesetz für den Fall, dass die Gerade nicht mehr durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Dieses Verhalten ist in Abbildung 4 für drei verschiedene Fälle dargestellt. Die von Weiss eingeführte und nach ihm benannte Weiss'sche Konstante  $\Theta$  beschreibt in der Substanz vorhandene magnetische Wechselwirkungen empirisch. Für überwiegend ferromagnetische Wechselwirkungen nimmt sie positive, für überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen negative Werte an.



**Abbildung 4:** Curie- und Curie-Weiss-Plots von Paramagneten

Beobachtet man das magnetische Verhalten von Substanzen, so findet man oft Verhalten, das weder dem klassischen Diamagneten, noch dem paramagnetischen Verhalten entspricht. In diesen Fällen folgt  $\chi(T)$  über den gesamten Temperaturbereich dem *Curie-Weiss Gesetz*. Hierbei handelt es sich um kooperative Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen verschiedener benachbarter Atome. Oberhalb substanzspezifischer Temperaturen weisen solche Substanzen oft Curie-Weiss-Verhalten auf. Bei den so genannten Ferromagneten ordnen sich die Spins der Elektronen unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  parallel an, bei Antiferromagneten bildet sich eine antiparallele Ordnung unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  aus. Dies geschieht spontan in einem sehr engen Temperaturfenster. Für Antiferromagnete bewegen sich die Werte für  $\chi$  im selben Bereich wie für paramagnetische Verbindungen.

Die treibende Kraft hinter dieser Ordnung ist der Energiegewinn durch die Austauschwechselwirkung. Diese Ordnung ist jedoch nicht vollständig, da thermische Anregung, außer bei sehr tiefen Temperaturen und hohen äußeren Feldern immer mit einer

gewissen Unordnung in der Spinanordnung verbunden ist. Magnetismus dieser Art findet man z.B. bei Verbindungen der Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co und Ni. Deren ungepaarte *d*-Elektronen sind hierbei der Grund für Ferro- und Antiferromagnetismus. Bei den Verbindungen der Lanthanide, mit Ausnahme von Lanthan ( $f^0$ ), Ytterbium und Lutetium ( $f^{14}$ ) sind die ungepaarten 4*f*-Elektronen für das Ausbilden von magnetischer Ordnung verantwortlich. Gadolinium mit seiner  $f^7$ -Konfiguration ist in dieser Gruppe von Elementen das einzige, das nur Ferromagnetismus zeigt. Frühere Elemente der Lanthanide sind Antiferromagnete, spätere zeigen beide Arten des Magnetismus, wobei die ferromagnetische Ordnungstemperatur  $T_C$  unterhalb der Néel-Temperatur liegt.

Sowohl Ferro-, als auch Antiferromagnetismus ist abhängig vom äußeren Feld, wobei dieser äußere Einfluss auf Ferromagnete gravierender ist. Das Anlegen eines Magnetfeldes kann zu einer ferromagnetischen Ordnung schon im paramagnetischen Bereich führen, d.h. der ferromagnetische Bereich und damit  $T_C$  wird zu höheren Temperaturen hin verschoben

### 3.7 Verwendete Geräte

- IPDS-II, Zweikreis-Image Plate Diffraction System (Fa. STOE & CIE)
- STADI P-Pulverdiffraktometer (Fa. STOE & CIE)
- STA 409, kombinierte DTA/DSC/TG/MS-Apparatur (Fa. NETZSCH) (in Handschuhkasten integriert)
- IFS-66V-S, Fourier-Transform IR-Spektrometer (Fa. BRUKER)
- FRA 106-S, Fourier-Transform Raman-Spektrometer (Fa. BRUKER)
- Carey 05E, Nahes IR, UV, Vis- Absorptionsspektrometer (Fa. VARIAN)
- Raster-Elektronen-Mikroskop XL 40, EDAX PV 9800 (Fa. PHILIPS)
- Elementaranalyse Euro EA (Fa. HEKATECH)

### 3.8 Verwendete Computerprogramme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Computerprogramme zur Aufklärung und Darstellung der Kristallstrukturen sowie zur Überprüfung der Phasenreinheit verwendet:

SHELXS-97 [74]

Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997

SHELXL-97 [75]

Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Göttingen 1997

X-RED 1.07 [76]

Software zur Datenreduktion für STADI4 und IPDS, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & CIE)

X-SHAPE 1.01 [77]

Kristallgestaltoptimierung zur numerischen Absorptionskorrektur, Darmstadt 1996 (Fa. STOE & CIE)

PLATON-99 [78]

Programmpaket u.a. zur Überprüfung von Kristallsystem und Symmetrie, A. L. Spek, Utrecht, 1999

VISUAL X-POW 3.01 [79]

Software-Paket für STOE Pulverdiffraktometer, Darmstadt 1998 (Fa. STOE & CIE)

POVRAY 3.1 [80]

Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, C. Cason, 1999

ORIGIN 6.0 [81]

Graphisches Auswerteprogramm, Northhampton 1999, (Fa. MICROCAL)

X-SEED [82]

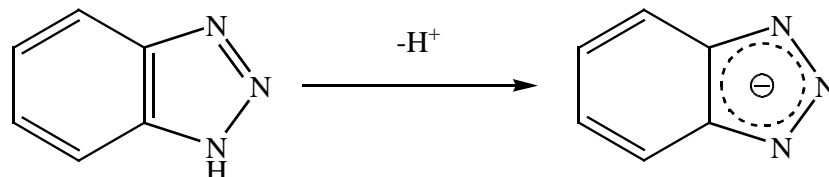
Graphische Oberfläche für die Einkristallstrukturbestimmung

## **IV. Hochtemperatur-Oxidationen**

## 4.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metalle mit 1H-Benzotriazol

### 4.1.1 Einleitung

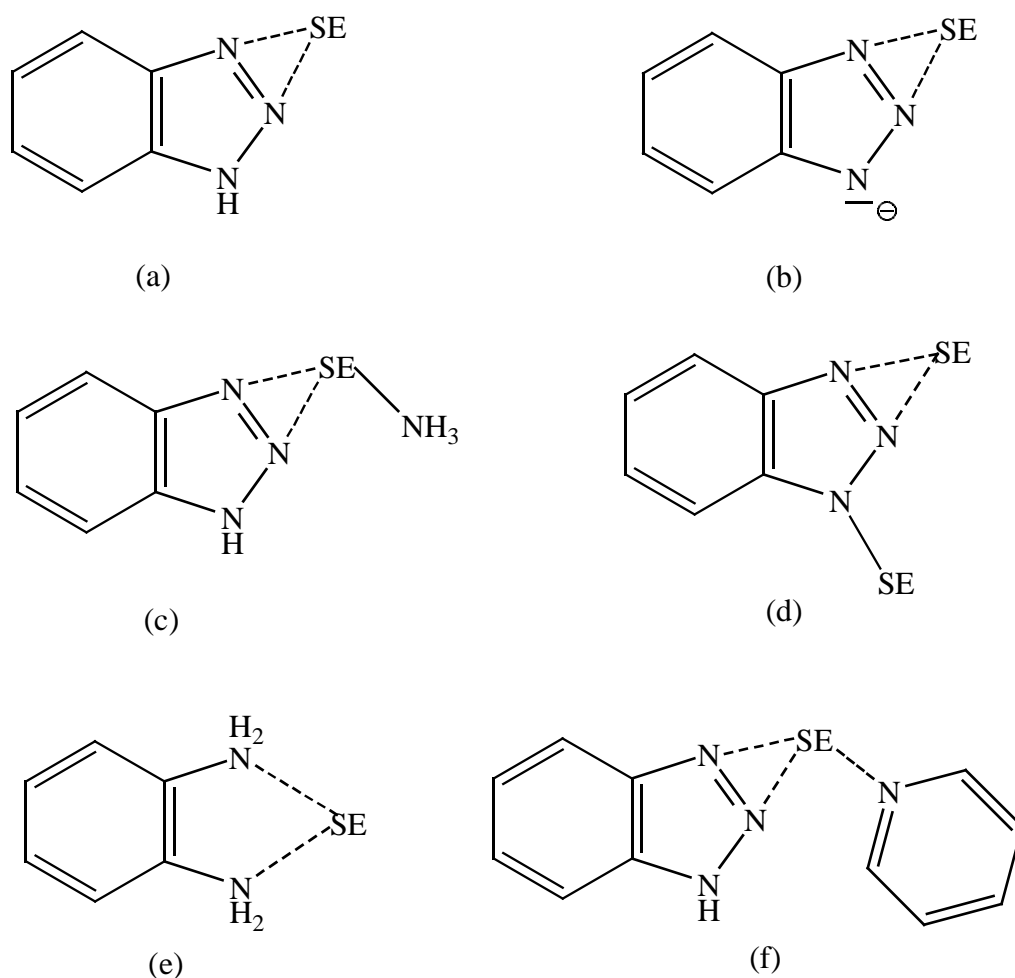
Im folgenden Kapitel werden die Synthese, die Eigenschaften und Strukturen neuer Selten-Erd-Benzotriazolate beschrieben. Der farblose, kristalline Feststoff Benzotriazol ist vor allem als Korrosionsinhibitor für viele Metalle und ihre Legierungen bekannt [83]. Benzotriazol ist darüber hinaus ein farbloser UV-Absorber [84]. Es zeichnet sich durch außergewöhnlich hohe Absorption von UV-Strahlung und eine geringe Toxizität aus. Die Verbindung wird technisch vor allem in der Automobilindustrie, zum Beispiel in der Lkw- oder Pkw-Lackierung eingesetzt [85]. Benzotriazol hat amphoteren Charakter, so dass durch Deprotonierung ein Anion (Schema 4) und durch Protonenaufnahme ein Kation entsteht [86]. Die Azidität am N-Atom reicht aus, um mit Selten-Erd-Metallen in einer Redoxreaktion die entsprechenden Selten-Erd-Benzotriazolate zu bilden ( $pK_a = 8.6$ ) [87]. Das Anion hat mehrere Möglichkeiten für die Koordination an das Metallkation. Es können  $\sigma$ -Bindungen von den Stickstoffatomen zum Metall ausgebildet werden. Anhand der Kristallstrukturen der Produkte sollte auch die Bindungsart in den Komplexen untersucht werden.



**Schema 4:** Bildung des Benzotriazolat-Anions durch Deprotonierung.

Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit 1-H-Benzotriazol führt zu fünf unterschiedlichen, stabilen Typen von Benzotriazolaten der Selten-Erd-Elemente: **Typ I** als  $\infty^1[SE(Btz)_3(BtzH)]$  mit SE = Ce (**1**), Pr (**2**), sowie **Typ II**  $\infty^1[SE(Btz)_3(Ph(NH_2)_2)]$  mit SE = Nd (**3**), Tb (**4**), Yb (**5**), sowie **Typ III**  $\infty^1[SE_2(Btz)_6(BtzH)NH_3]$  mit SE = Ho (**6**) und **Typ IV**  $\infty^1[SE(Btz)_3Py]$  mit SE = La (**7**). Dabei handelt es sich um die ersten Benzotriazolate der Selten-Erd-Metalle, welche gleichsam eindimensionale Koordinationspolymere sind. Die erste homoleptische Benzotriazolat-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur wurde mit SE = La (**Typ V**) in der Verbindung  $\infty^3[La(Btz)_3]$  (**8**) hergestellt. In den hier vorgestellten Verbindungen realisieren die Benzotriazolat-Anionen, Benzotriazol-, Pyridin-, 1,2-Diaminobenzol-, und Ammoniak-Moleküle fünf unterschiedliche Koordinationsmodi (siehe Schema 5). Die Verbindungen entstanden entweder aus der lösungsmittelfreien

Schmelzsynthese des jeweiligen Selten-Erd-Metalls und dem Benzotriazol-Liganden oder mit überschüssigem Pyrrol oder Pyridin. Einerseits übernehmen Pyrrol und Pyridin die Funktion eines Lösungsmittels. Andererseits soll der Einfluss eines 1-N-Liganden auf den Bindungscharakter des koordinierten SE-Metalls und damit auf die gesamte Kristallstruktur untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass die 1-N-Liganden in dieser Reaktion mit den 3-N-Liganden um die Bildung von Koordinationspolymeren mit SE-Ionen konkurrieren. Weiterhin lassen sich die koordinativ gebundenen Benzotriazol-Moleküle durch 1,2-Diaminobenzol-, Pyridin- oder Ammoniak-Moleküle ersetzen. Die an die SE-Atome koordinierenden 1,2-Diaminobenzol- und Ammoniak-Moleküle stammen dabei aus der Zersetzung eines Teils der Benzotriazol-Molekülen.



**Schema 5:** Schematische Darstellung der beobachteten Koordinations-Modi in den unsubstituierten Selten-Erd-Benzotriazolaten. Mit SE = Ce, Pr (**Typ I**)  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , mit SE = Nd, Tb, Yb (**Typ II**)  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , mit SE = Ho (**Typ III**)  $\infty^1[\text{SE}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  und mit SE = La (**Typ IV**)  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3\text{Py}]$ .

#### 4.1.2 Experimentelles



Die befüllte Ampulle wird in einen Röhrenofen gestellt, welcher über digitale Temperaturregler und eine Computersteuerung zentralregulierbar ist. Durch Einstellen eines Temperaturprogramms wird die Temperatur im Ofen über den entsprechenden Zeitraum erhöht, gesenkt oder gehalten.

$\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**):

Ce (0,5 mmol = 70 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 100°C und in weiteren 80 h auf 140°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 150 h auf 90°C und in weiteren 14 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab helle, transparente, graue Kristalle von (**1**) neben unreaktiertem Ce-Metall, Hg und 1*H*-Benzotriazol. Die Kristalle von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>24</sub> H<sub>17</sub> N<sub>12</sub> Ce<sub>1</sub>, M = 613,36 g/mol (C 47,8 (47,28 berechnet), H 2,79 (3,0), N 27,55 (27,6)) %

**MIR (KBr):** (3430m, 3343m, 3260m, 3076m, 1577m, 1502m, 1483m, 1444m, 1388w, 1280s, 1259m, 1208m, 1188s, 1143s, 1084m, 991m, 937m, 914s, 781vs, 753vssh, 744vs, 694m, 633s) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (551s, 438m, 420w, 286w, 244m, 200s, 183m, 169s, 101w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3307w, 3247s, 3078w, 1575w, 1387m, 1283w, 1128w, 1020m, 782m, 631s, 123s, 100msh) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 275 mg (91 %)

$\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**2**):

Pr (0,5 mmol = 71 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 18 h auf 135°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemenge wurde 72 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde 180 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab helle, farblose Kristalle von (**2**) neben unreaktiertem Pr-Metall, Hg und 1*H*-Benzotriazol. Die Kristalle von  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>24</sub> H<sub>17</sub> N<sub>12</sub> Pr<sub>1</sub>, M = 614,24 g/mol (C 47,0 (berechnet 46,91), H 2,9 (2,77), N 27,3 (27,34)) %

**MIR (KBr):** (3422m, 3341m, 3135s, 1577w, 1502w, 1484w, 1442m, 1401vs, 1281m, 1259w, 1208w, 1175s, 1151m, 1085w, 1008w, 988w, 962w, 914m, 781s, 744vs, 694w, 633m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (550m, 433w, 422w, 290w, 242w, 195m, 179m, 171m, 101w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3216w, 3066m, 1574m, 1485w, 1442w, 1386s, 1283m, 1127m, 1020s, 783s, 633m, 551w, 120vssh, 110vs) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 260 mg (84 %)

$\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**):

Nd (0,5 mmol = 72 mg), Pyrrol (7,5 mmol = 503 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine Duran-Glas-Ampulle gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter flüssigem Stickstoff ausgefroren, da Pyrrol flüssig und flüchtig ist. Zum Einkondensieren von Argon wurde die Ampulle mit Hilfe einer Vakuum-Linie evakuiert. Dieser Vorgang wird dann dreimal wiederholt.

Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C und noch 100 h auf 150°C aufgeheizt und 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 400 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Neben flüssigem Pyrrol lagen violette, transparente Kristalle von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  vor. Die Kristalle von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>24</sub> H<sub>20</sub> N<sub>11</sub> Nd<sub>1</sub>, M = 606,48 g/mol (C 48,0 (berechnet 47,47), H 3,30 (3,30), N 25,47 (25,38)) %

**MIR (KBr):** (3360m, 3338m, 3138s, 1593w, 1576m, 1484m, 1443m, 1400s, 1283m, 1259m, 1181s, 1150s, 1082m, 1010w, 989w, 942w, 914m, 848w, 781vs, 747vs, 696m, 633m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (550m, 433w, 277w, 249w, 195m, 178m, 147w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3067m, 1975vs, 1568w, 1386m, 1282w, 1127m, 1020m, 782m, 631w, 551w, 150vssh, 124vs) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 285 mg (94%)

$\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**):

Tb (0,5 mmol = 80 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C und noch in 120 h auf 160°C aufgeheizt. Die Reaktionsgemenge wurde 240 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 140 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion bestand das Reaktions-Gemisch praktisch vollständig aus transparenten Mikrokristallen von  $\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ . Die Kristalle von  $\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>24</sub> H<sub>20</sub> N<sub>11</sub> Tb<sub>1</sub>, M = 621,16 g/mol (C 47,5 (berechnet 47,47), H 3,27 (3,30), N 25,47 (25,38)) %

**MIR (KBr):** (3333w, 3146m, 3069m, 1593w, 1577m, 1487m, 1443m, 1400m, 1284m, 1259m, 1183s, 1167s, 1141m, 1008w, 990m, 942w, 915m, 781vs, 742vs, 694m, 634m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (550s, 432m, 279w, 247w, 193m, 175m, 146w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3066s, 1567m, 1442m, 1387s, 1285m, 1172w, 1127m, 1022s, 784s, 631m, 432w, 150mssh, 125vssh, 110vs) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 265 mg (85 %)

$\infty^1[\text{Yb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**5**):

Yb (0,5 mmol = 87 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C sowie in 168 h auf 150°C aufgeheizt und 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 200 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab transparente, farblose Mikrokristalle von  $\infty^1[\text{Yb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  zusätzlich entsteht noch ein rotes Nebenprodukt im Verhältnis 4:1, welches vermutlich Yb<sup>II</sup>, Hg und 1*H*-Benzotriazol enthält. Die Mikrokristalle von  $\infty^1[\text{Yb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>24</sub> H<sub>20</sub> N<sub>11</sub> Yb<sub>1</sub>, M = 635,28 g/mol (C 44,9 (berechnet 45,35), H 3,1 (3,15), N 24,1 (24,23)) %

**MIR (KBr):** (3393w, 3342w, 3141m, 3065m, 1613w, 1570m, 1501w, 1487m, 1443m, 1390m, 1285s, 1258m, 1205s, 1175s, 1140m, 1129w, 1076w, 990m, 914m, 782vs, 742vs, 694m, 633s)  $\text{cm}^{-1}$

**FIR (PE):** (552m, 431m, 279w, 254m, 214msh, 173msh, 148m)  $\text{cm}^{-1}$

**Raman:** (3068m, 1562m, 1449m, 1377m, 1286m, 1178w, 1119s, 1028s, 788s, 634m, 438w, 153m, 123s, 112vs)  $\text{cm}^{-1}$

**Ausbeute:** 178 mg (60 %)

$\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  (**6**):

Ho (0,5 mmol = 83 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{NH}$ ; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen. Das Reaktionsgemenge wurde in 8 h auf 100°C und in 200 h auf 180°C aufgeheizt und 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 100 h auf 90°C und in weiteren 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab rosa-farbene Kristalle von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  neben unreaktiertem Ho-Metall, Hg und 1*H*-Benzotriazol. Die Kristalle von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:**  $\text{C}_{42} \text{H}_{32} \text{N}_{22} \text{Ho}_2$ ,  $M = 1174,58 \text{ g/mol}$  (C 42,98 (berechnet 42,94), H 2,76 (2,75), N 26,29 (26,23)) %

**MIR (KBr):** (3367w, 3150m, 3073m, 1593w, 1502w, 1485m, 1444m, 1387w, 1285m, 1261m, 1207s, 1184s, 1149m, 1129w, 1009w, 989m, 915m, 782vs, 744vs, 695m, 634m)  $\text{cm}^{-1}$

**FIR (PE):** (551m, 430m, 422m, 409w, 286w, 249w, 230w, 210ssh, 191s, 176s, 158m, 146w)  $\text{cm}^{-1}$

**Raman:** (3071s, 1570m, 1443w, 1386s, 1284m, 1172w, 1127m, 1040w, 1022s, 1000w, 784s, 633m, 123vs, 107vs)  $\text{cm}^{-1}$

**Ausbeute:** 280 mg (95 %)

$\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  (**7**):

La (0,5 mmol = 69,5 mg) Pyridin (8 mmol = 640,8 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) in eine Duran-Glas-Ampulle gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter flüssigem Stickstoff ausgefroren, da Pyridin flüssig und flüchtig ist. Zum Einkondensieren von Argon wurde die Ampulle mit Hilfe einer Vakuum-Linie evakuiert. Dieser Vorgang wird dann dreimal wiederholt. Dabei konnte beobachtet werden, daß 1*H*-Benzotriazol sich bei Raumtemperatur in Pyridin löst. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C und noch 100 h auf 200°C aufgeheizt und 144 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 200 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. In der flüssigen Pyridin Lösung waren nur noch farblose, transparente Kristalle von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})\text{Py}]$ . Die Kristalle von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_2(\text{BtzH})\text{Py}]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>23</sub> H<sub>17</sub> N<sub>10</sub> La<sub>1</sub>, M = 502,45 g/mol (C 45,33, (berechnet 45,19), H 2,98 (2,97), N 22,75 (22,71)) %

**MIR (KBr):** (3145m, 3096m, 1594 w, 1572m, 1502m, 1485m, 1443m, 1391m, 1260m, 1283m, 1260m, 1212s, 1178m, 1148m, 1080m, 1037m, 1004w, 943s, 912w, 852m, 781vs, 744vs, 701m, 634m, 549s, 433s, 414s) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (551m, 432m, 415m, 404w, 289m, 248w, 207m, 189m, 167s, 120s, 117vs, 93m, 83sh) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3053m, 1864w, 1572m, 1388s, 1282m, 1018m, 1005m, 783s, 631m, 124m) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 265 mg (91 %)

$\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**):

La (0,5 mmol = 69,5 mg), Pyrrol (7,5 mmol = 503 mg) und 1*H*-Benzotriazol (BtzH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 179 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine Duran-Glas-Ampulle gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter flüssigem Stickstoff ausgefroren, da Pyrrol flüssig und flüchtig ist. Zum Einkondensieren von Argon wurde die Ampulle mit Hilfe einer Vakuum-Linie evakuiert. Dieser Vorgang wird dann dreimal wiederholt.

Das Reaktionsgemenge wurde in 8 h auf 100°C und in 200 h auf 180°C aufgeheizt und 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 100 h auf 90°C und in weiteren 24 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab farblos, schwach trüb Kristalle von

$\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  neben unreaktiertem La-Metall, Hg und 1*H*-Benzotriazol. Die Kristalle von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>18</sub> H<sub>12</sub> N<sub>9</sub> La<sub>1</sub>, M = 493,25 g/mol (C 48,83 (berechnet 48,29), H 3,86 (3,78), N 24,6 (24,54)) %

**MIR (KBr):** (3144m, 1596m, 1485m, 1443m, 1400m, 1281m, 1259m, 1214m, 1175m, 1149m, 1079w, 1005m, 913m, 781s, 746s, 703s, 632m, 550m, 433m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (550m, 482vw, 433w, 415w, 248w, 207m, 190m, 168m, 120vw, 75vw, 61vw)cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3254s, 3128ssh, 3072m, 3054m, 1574m, 1564m, 1485m, 1443m, 1388vs, 1311ssh, 1283m, 1257m, 1157m, 1142m, 1126m, 1019s, 1000w, 947m, 913m, 783s, 761w, 631m, 578w, 550w, 435w, 242w, 117vs, 92vs)cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 258 mg (85 %)

#### 1*H*-Benzotriazol:

**MIR (KBr):** (3147, 3080, 3045, 2993, 2959, 2909, 2840, 2796, 2764, 2710, 2517, 1623, 1384, 1209, 1023, 1008, 779, 771, 752, 741) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (566w, 538m, 450w, 439w, 434m, 427m, 423m, 408vs, 354w, 286m, 279m, 239w, 215w, 151w, 122m, 100w, 81w, 62m, 48w, 43w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3074m, 1594m, 1499w, 1387m, 1280m, 1209m, 1127w, 1097w, 1022m, 1007m, 781m, 631w, 538w, 237w, 105vs) cm<sup>-1</sup>

Vor der Datensammlung wurden drei Kristalle von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**), vier Kristalle von  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**2**), drei Kristalle von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**), fünf Kristalle von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  (**6**), vier Kristalle von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  (**7**) und fünf Kristalle von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Für alle ausgewählten Kristalle wurden Einkristallstrukturanalyse und Datensammlungen bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturmodelle wurden mittels direkter Methoden erhalten [74], und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [75]. Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in

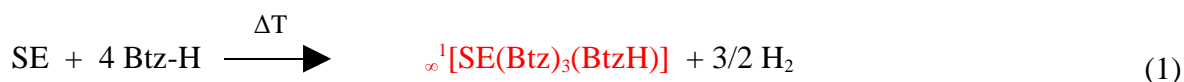
geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen.

$\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) und  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**2**) sind isotyp und kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ .  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  (**6**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  (**7**) triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ .

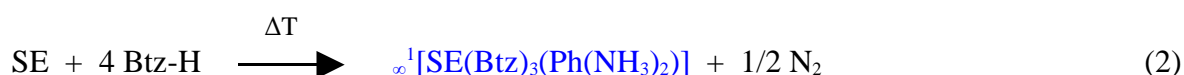
#### 4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit 1*H*-Benzotriazol kann zu fünf unterschiedlichen, stabilen Typen von Koordinations-Polymeren und -Netzwerken der Selten-Erd-Elemente führen: Die Reaktionen mit Cer und Praseodym erbringen Einkristalle der Formel  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce (**1**), Pr (**2**) (Gleichung (1)) [51]. Dagegen zeigen Reaktionen mit Neodym, Terbium, Holmium und Ytterbium zusätzlich noch Koordinationen mit 1,2-Diaminobenzol und Ammoniak der Formel  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , SE = Nd (**3**), Tb (**4**), Yb (**5**) (Gleichung 2) und der Formel  $\infty^1[\text{SE}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$ , SE = Ho (**6**) (Gleichung 3). Die Umsetzung von Lanthan mit 1-*H*-Benzotriazol in Pyridin ergibt Einkristalle der Formel  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3\text{Py}]$ , SE = La (**7**) (Gleichung 4). Die Umsetzung von Lanthan mit 1*H*-Benzotriazol in Pyrrol ergibt das erste homoleptische Netzwerk der Formel  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3]$ , SE = La (**8**) (Gleichung 5).

1) Mit SE = Ce und Pr (Typ I)



2) Mit SE = Nd, Tb und Yb (Typ II)



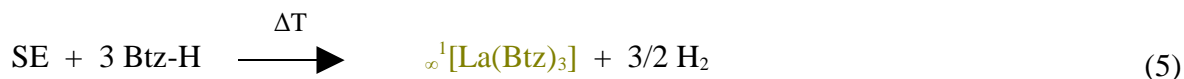
3) Mit SE = Ho (Typ III)



4) Mit SE = La (Typ IV)



5) Mit SE = La (Typ V)

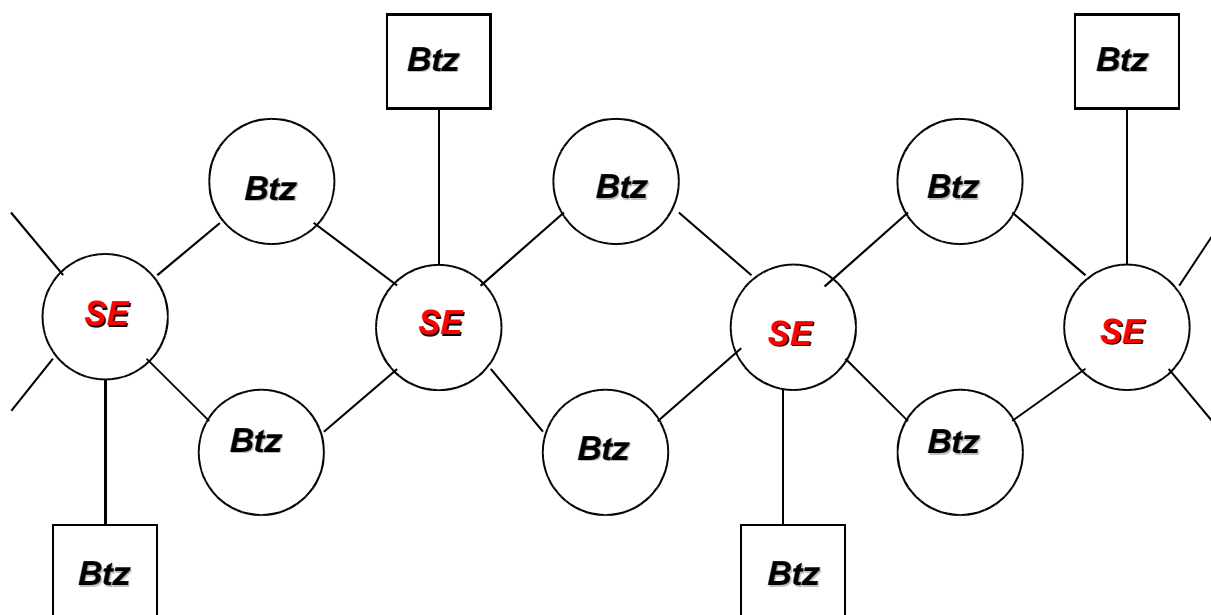


In Reaktionen unter extremen Bedingungen wird 1*H*-Benzotriazol unter anderem in 1,2-Diaminobenzol und in Ammoniak aufgespalten. Diese beiden Fragmente sind in den Produkten und in den Koordinationssphären der Metallatome enthalten, während die weiteren neutralen Zersetzungsprodukte H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Benzol in den Kristallstrukturen nicht zu finden sind. Bei der Herstellung der Verbindung (6) wurde eine im Vergleich zu den anderen Umsetzungen etwas höhere Reaktionstemperatur gewählt, um eine ausreichende Aktivierung des Holmiums, des Metalls mit dem höchsten Schmelzpunkt in dieser Reihe, zu gewährleisten. Um die beschriebene Zersetzung des eingesetzten Liganden zu untersuchen, wurde das thermische Verhalten von 1*H*-Benzotriazol und von den Produkten der Synthesen [88, 89] mit der DTA/TG verfolgt. Es kann gefolgert werden, daß Selten-Erd-Metalle die Zersetzung von BtzH durch eine Redox-Reaktion initiieren und fördern. Im Fall von Verbindung (5) entsteht zusätzlich eine rote Phase im Verhältnis 4:1, welche vermutlich Yb<sup>II</sup> enthält.

Die unterschiedlichen polymeren Verbindungen dieser Selten-Erd-Metalle werden maßgeblich durch die Änderung der Atom- und Ionenradien verursacht. Auf dieser Eigenschaft der Selten-Erd-Elemente basiert deren vielfältige Koordinationschemie, denn die graduelle Veränderung des Ionenradius kann zum Auftreten verschiedener Strukturtypen innerhalb einer Verbindungsklasse führen [90].

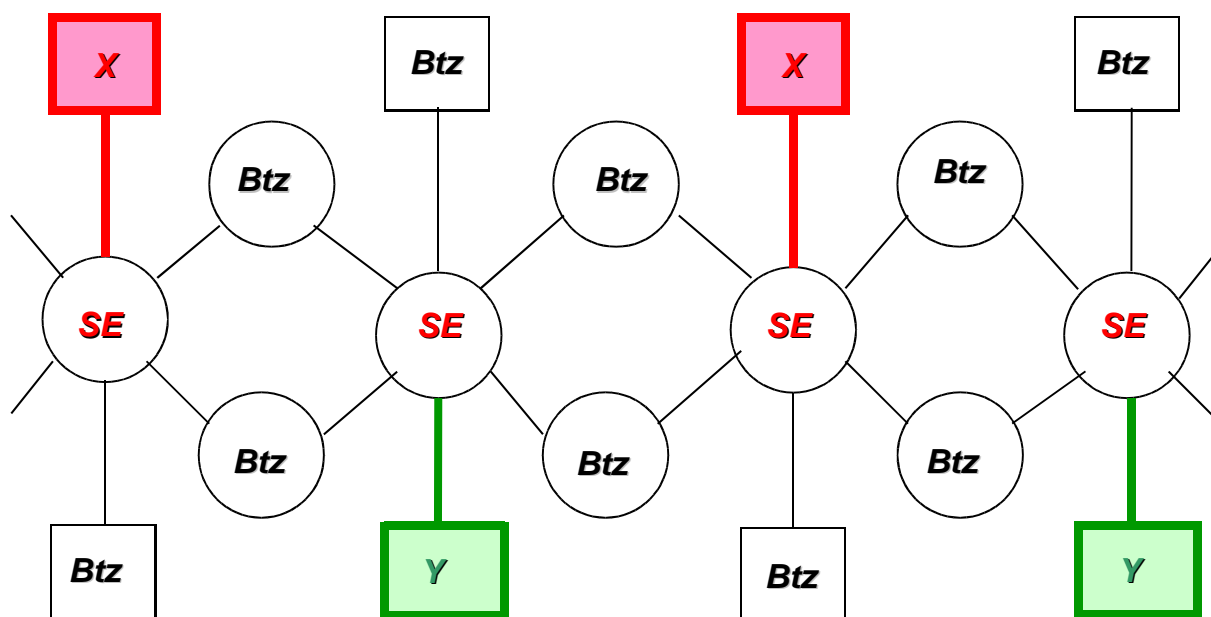
Die Kristallstrukturen von (1), (2), (3), (6) und (7) bilden lineare Ketten, wobei jedes Selten-Erd-Atom in diesen Verbindungen von fünf Benzotriazolat-Anionen umgeben ist. Vier von diesen Benzotriazolat-Anionen koordinieren an das Selten-Erd-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Sie verbrücken  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  jeweils über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und mit ihrem dritten Stickstoffatom an ein benachbartes Selten-Erd-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge mit dem gleichen Polymer-Grundgerüst bilden. Außer diesen vier Benzotriazolat-Anionen pro Formeleinheit ist zusätzlich für alle vier Koordinationstypen ein weiteres Benzotriazolat-Anion zu finden, das nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur teilnimmt (siehe Schema 6).





**Schema 6:** Darstellung der Verwandtschaft im Polymer-Grundgerüst zwischen den Koordinations-Verbindungen (1) bis (7).

Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich wie erwähnt durch ein zusätzliches an das Metallzentrum koordinierendes Molekül, welches ebenfalls nicht an der Verkettung zu einer eindimensionalen Polymerstruktur teilnimmt und die Koordinationsstellen X und Y im Schema 7 besetzt. Im Fall von Verbindungen des Koordinationstyps I entspricht dies dem Benzotriazol-Molekül, im Fall von Verbindungen des Typs II dem 1,2-Diaminobenzol-Molekül. Bei Typ III werden zwei Arten von Molekülen, nämlich Ammoniak und Benzotriazol alternierend an das Grundgerüst (Koordinationsstellen X und Y) koordiniert. Bei Typ IV koordiniert wiederum nur ein Molekül, nämlich Pyridin, an das Grundgerüst. Im Schema 7 ist dies exemplarisch für alle vier Verbindungen dargestellt. Bei der Untersuchung des thermischen Abbaus der jeweiligen Verbindungen konnte durch DTA/TG-Untersuchungen die Abspaltung der neutralen koordinativ gebundenen Moleküle nachgewiesen werden.



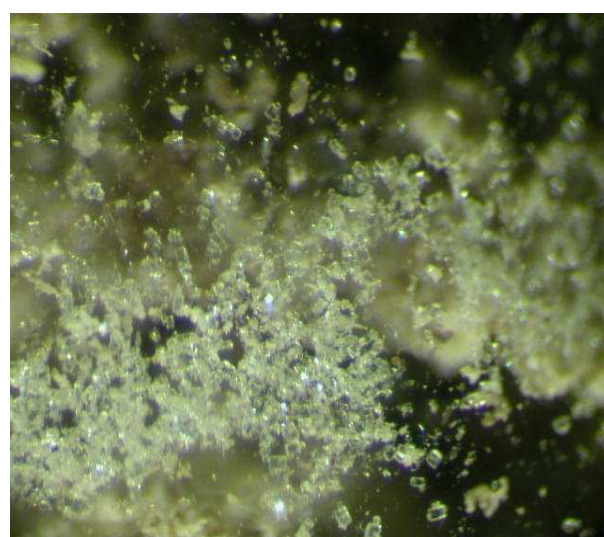
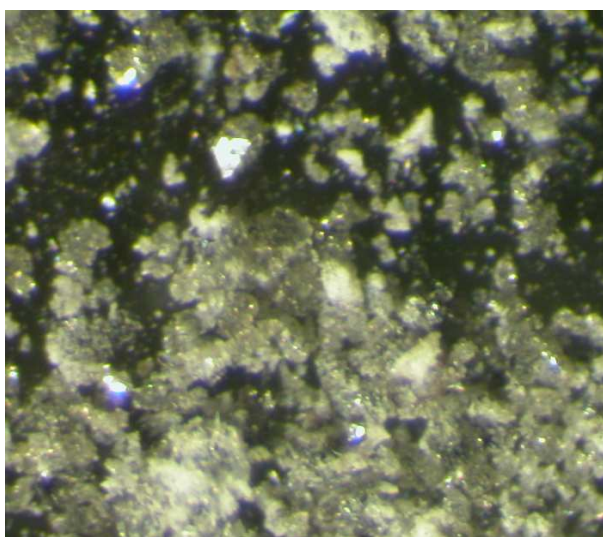
**Schema 7:** Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur für die Verbindungen des Typs I-IV, die sich durch das koordinierende Molekül an der markierten Koordinationsstelle (X und Y) des SE-Metalls unterscheiden; X, Y = Benzotriazol (Typ I); X, Y = 1,2-Diaminobenzol (Typ II); X, Y = Pyridin (Typ IV); X = NH<sub>3</sub> und Y = Benzotriazol (Typ III).

Wie bereits beschrieben, bestehen die polymeren Strukturen (**1 – 7**) aus eindimensionalen unendlichen Ketten, in denen die Selten-Erd-Metalle durch Benzotriazolat-Anionen  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  miteinander verknüpft sind und die Koordinationssphären der Selten-Erd-Elemente nur Stickstoffatome aus Amido- oder Aminogruppen enthalten. Dagegen bildet die homoleptische Verbindung (**8**) ein dreidimensionales Netzwerk aus  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  verbrückten Strängen.

#### 4.1.3.1. Kristallstruktur von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ (Typ I),

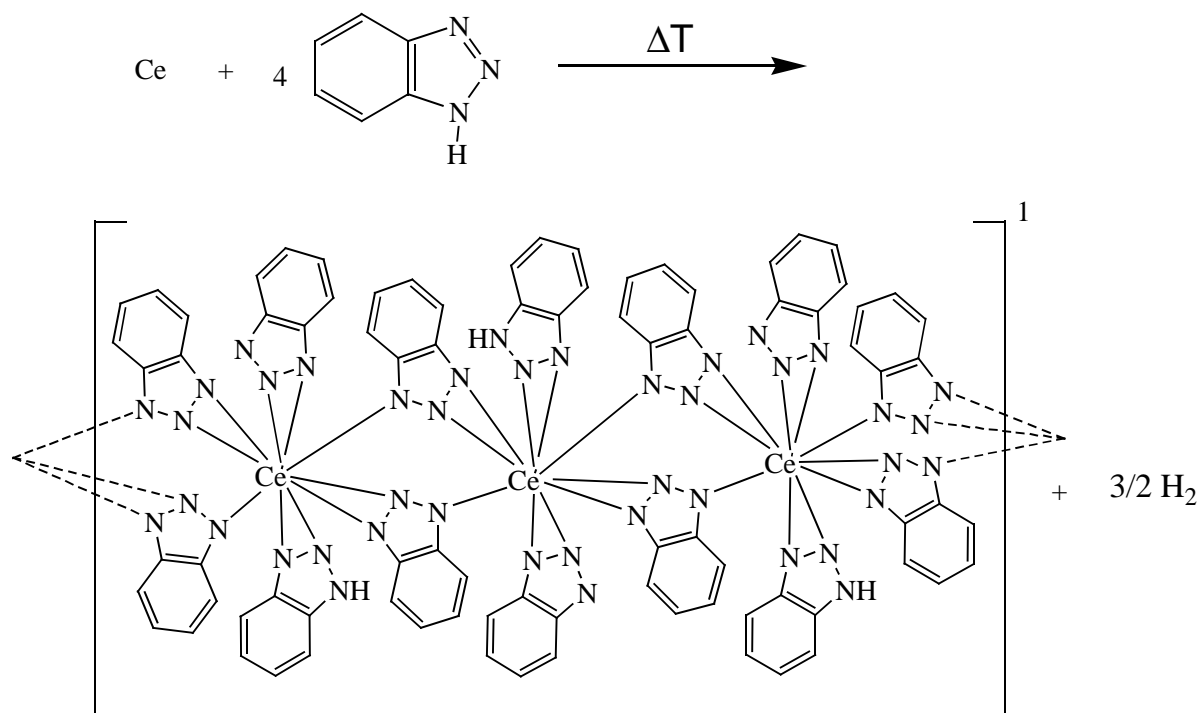
Mit SE = Ce (1), Pr (2).

Die Verbindungen  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (1) und  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (2) bilden eindimensionale Stränge und sind isotyp zueinander (Abbildung 6). Ausgehend von den Selten-Erd-Metallen bilden sich in einer Redoxreaktion die dreiwertigen Komplexverbindungen unter Bildung von Wasserstoff.

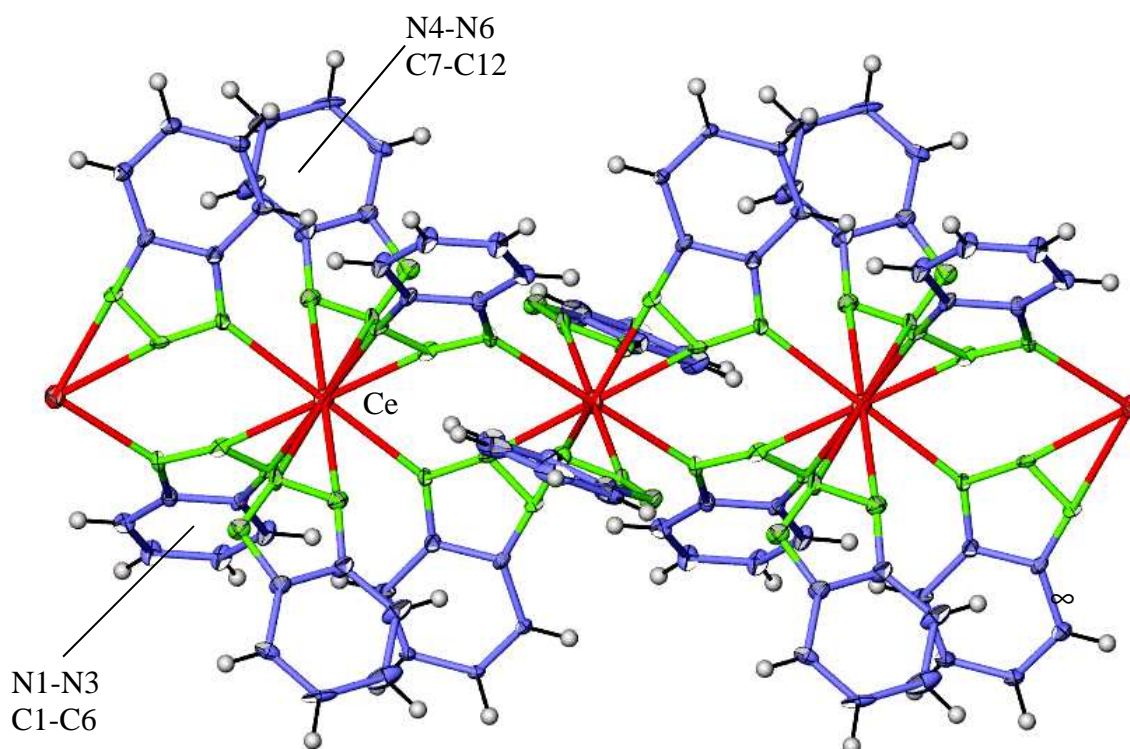


**Abbildung 5:** Mikroskopische Aufnahmen (Vergrößerung: 20x) von Kristallen der Verbindungen  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (1) (links) und  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (2) (rechts).

Wie in dem Schema 8 dargestellt, bildet die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  eine lineare Kette, wobei jedes Cer-Atom in dieser Verbindung von fünf Benzotriazolat-Anionen und einem Benzotriazol-Molekül umgeben ist. Vier von diesen Benzotriazolat-Anionen koordinieren an das Cer-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Sie verbrücken  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  jeweils über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und mit ihrem dritten Stickstoffatom an ein benachbartes Ce-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge bilden (siehe Abbildung 6). Außer diesen vier Benzotriazolat-Anionen pro Formeleinheit gibt es noch ein weiteres Benzotriazolat-Anion und ein koordinierendes Benzotriazol-Molekül, die nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur teilnehmen und an ein einzelnes Cer-Atom in einer  $\eta^2$ -Verknüpfung koordinieren.



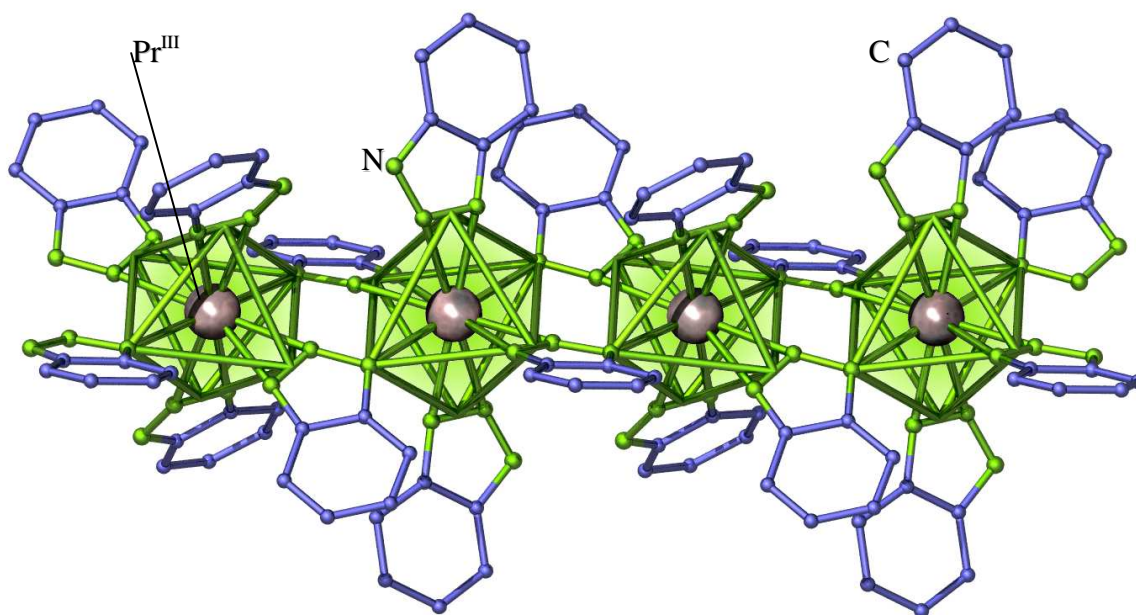
**Schema 8:**  $\mu\text{-}\eta^2;\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Koordination von Benzotriazol- und vom 1H-Benzotriazol-Liganden im Koordinations-Polymer von  ${}^\infty[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (1).  $\text{Pr}^{\text{III}}$  weist eine identische Koordination in der Verbindung  ${}^\infty[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (2) auf.



**Abbildung 6:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  ${}^\infty[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ . Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Trotz oktaedrischer Anordnung von Liganden ist die Koordinationszahl für jedes Ce und Pr aufgrund der  $\eta^2$ -Koordination zehn.

Abbildung 7 stellt einen Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce (1) und Pr (2) dar. Zusätzlich zeigt die Darstellung die Koordinationspolyeder um das Praseodym(III).

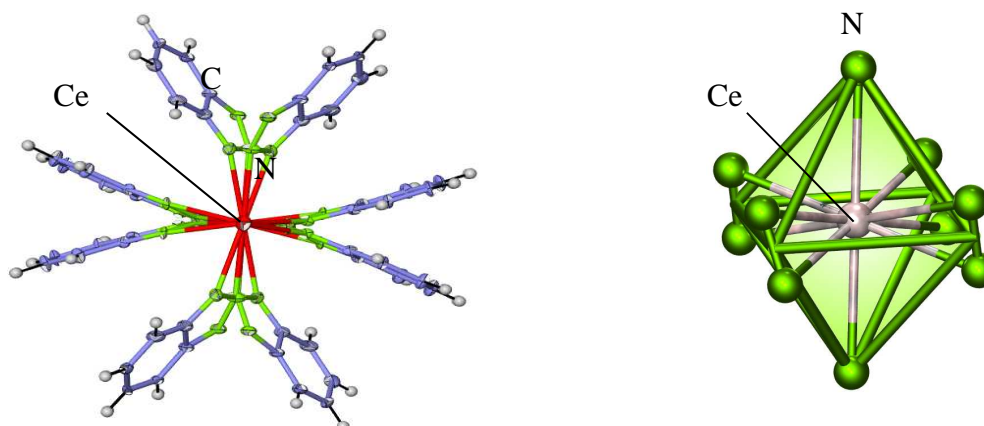


**Abbildung 7:** Ausschnitt aus dem Koordinations-Polymer von  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (2). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Praseodym(III)-Atome. Die Koordinationspolyeder sind zur Verdeutlichung eingefärbt; die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen zur Hervorhebung der Oktaeder und repräsentieren keine Bindungen.

In den Verbindungen (1) und (2) sind  $\text{Ce}^{\text{III}}$  und  $\text{Praseodym}^{\text{III}}$  von zehn Stickstoffatomen (von fünf Benzotriazolat-Anionen und einem Benzotriazol-Molekül) koordiniert. Betrachtet man die Anordnung der Liganden, so ergibt sich um Cer und Praseodym ein Koordinationspolyeder in Form eines Oktaeders (siehe Abbildung 8). Die  $\eta^2$ -Koordination zeigt eine geringfügige Asymmetrie von 5-10 pm in den entsprechenden Ln-N-Abständen von (1) und von (2). Die SE-N-Abstände in  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ , SE = Ce (1) und Pr (2) reichen für die Benzotriazolat-Anionen von 255(1) bis 265(1) pm und für die Benzotriazol-Moleküle von

252,1(9) bis 265,3(9) pm und weisen damit ähnliche Atomabstände wie bei der Verbindung Cer(III)-Dipyridylamid in  $[\text{Ce}(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)_3]$  mit Ce-N-Abständen zwischen

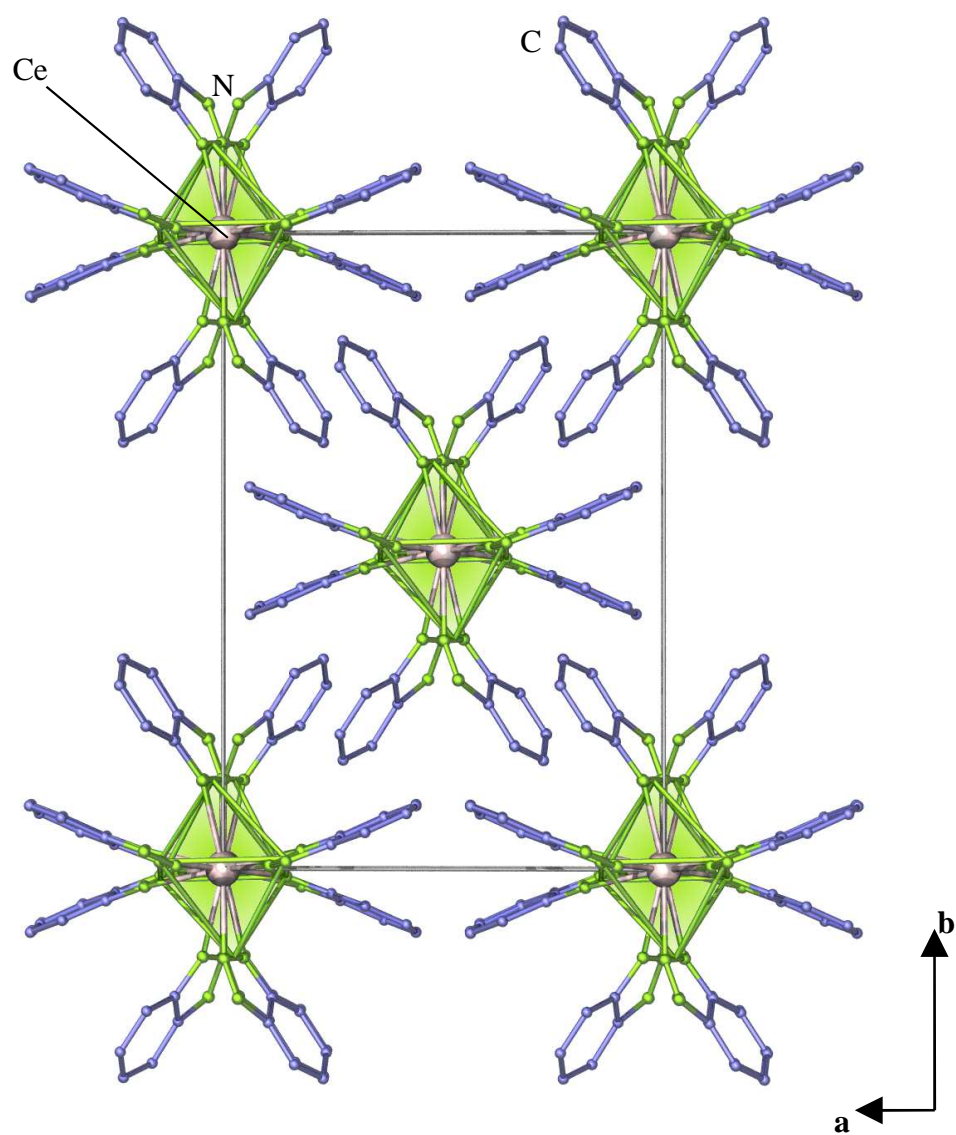
246,9(5) und 265,7(4) pm auf [91]. Die  $\text{Pr}^{\text{III}}$ -N-Abstände zeigen eine gute Übereinstimmung zu dem Pr-Naphtyridin-Komplex [92].



**Abbildung 8:** Die Darstellung der Koordinationssphäre um ein Ce-Atom in der Verbindung  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (links).  $\text{Ce}^{\text{III}}$  ist oktaedrisch koordiniert und weist in der Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome auf (rechts).

Die kristallographischen Daten von (**1**) und (**2**) sind in Tabelle 3 enthalten. Tabelle 4 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindungen, Abbildung 9 zeigt die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) mit Blick entlang [001].





**Abbildung 9:** Die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [001].

**Tabelle 4:** Kristallographische Daten und Angaben zu den Einkristallstrukturbestimmungen von  ${}^{\infty}[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  in **(1)**,  ${}^{\infty}[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  in **(2)**. Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_{12}\text{Ce}$ <b>(1)</b>	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_{12}\text{Pr}$ <b>(2)</b>
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 1385,2(3) b = 1789,7(4) c = 1071,5(3)	a = 1382,1(3) b = 1792,8(4) c = 1069,8(3)
Winkel / °	$\beta = 115,90(3)$	$\beta = 115,85(3)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2389,7(5)	2385,5(5)
Z	4	4
Meßtemperatur / K	170(1)	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	613,36	614,24
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Kristallsystemen, Raumgruppe	monoklin, C2/c	monoklin, C2/c
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,706	1,711
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	19,5	20,1
F(000)	1212	1216
Meßbereich / °	$4,56 \leq 2 \Theta \leq 59,30$	$3,98 \leq 2 \Theta \leq 59,26$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 18$ $-24 \leq k \leq 24$ $-12 \leq l \leq 13$	$-19 \leq h \leq 19$ $-24 \leq k \leq 24$ $-14 \leq l \leq 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	2333	3309
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	1812; 0,082	2608; 0,129
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97	
Goodness-of-fit in $F^2$	1,008	0,994
Gütefaktoren für n Reflexe		
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,0827$ ; 1523	$R_1^a = 0,0526$ ; 1781
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1313$ $wR_2^b = 0,1670$	$R_1 = 0,1295$ $wR_2^b = 0,1121$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+0,844/-0,948	+0,836/-0,982

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.



**Tabelle 5:** Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  in **(1)**,  $\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  in **(2)**. Standardabweichungen in Klammern.

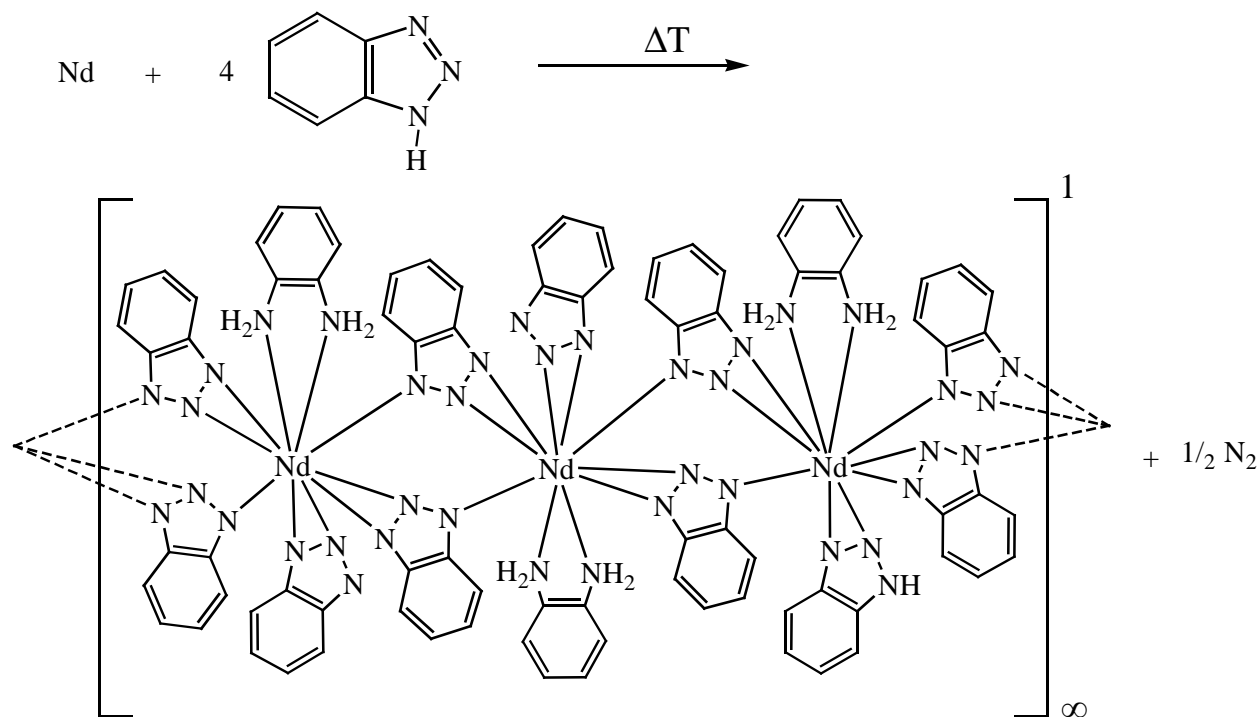
$\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ <b>(1)</b>		$\infty^1[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ <b>(2)</b>	
Atome	Abstände/ pm <b>(1)</b>	Atome	Abstände/ pm <b>(2)</b>
Ce-N1	259(1)	Pr-N1	256,2(6)
Ce-N2	252,1(9)	Pr-N2	251,7(5)
Ce-N3 <sup>[a]</sup>	265,3(9)	Pr-N3 <sup>[a]</sup>	265,6(5)
Ce-N4	259,1(8)	Pr-N4	258,1(8)
Ce-N5	264,1(7)	Pr-N5	262,5(7)
Ce-Ce <sup>[a]</sup>	535,8(1)	Pr-Pr <sup>[a]</sup>	534,9(1)
N-C (Bereich)	136(2)-138(2)	N-C (Bereich)	135,3(9)-137,1(9)
N-N (Bereich)	132(1)-135(1)	N-N (Bereich)	132,8(8)-133,6(8)
Atome	Winkel/° <b>(1)</b>	Atome	Winkel/° <b>(2)</b>
N1-Ce-N2	30,2(3)	N1-Pr-N2	30,5(2)
N1-Ce-N3 <sup>[a]</sup>	102,1(3)	N1-Pr-N2	102,0(2)
N2-Ce-N4	86,5(4)	N2-Pr-N4	86,6(3)
N2-Ce-N5	102,4(3)	N2-Pr-N5	103,6(3)
N3-Ce-N2	74,0(3)	N3-Pr-N2 <sup>[a]</sup>	73,7(2)
N3-Ce-N5	97,4(3)	N3-Pr-N5 <sup>[a]</sup>	98,0(3)
N4-Ce-N5	29,1(3)	N4-Pr-N5	29,5(2)

[a]: Symmetrieoperation I: -x, y, -z + 1/2.

#### 4.1.3.2. Kristallstruktur von $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (Typ II),

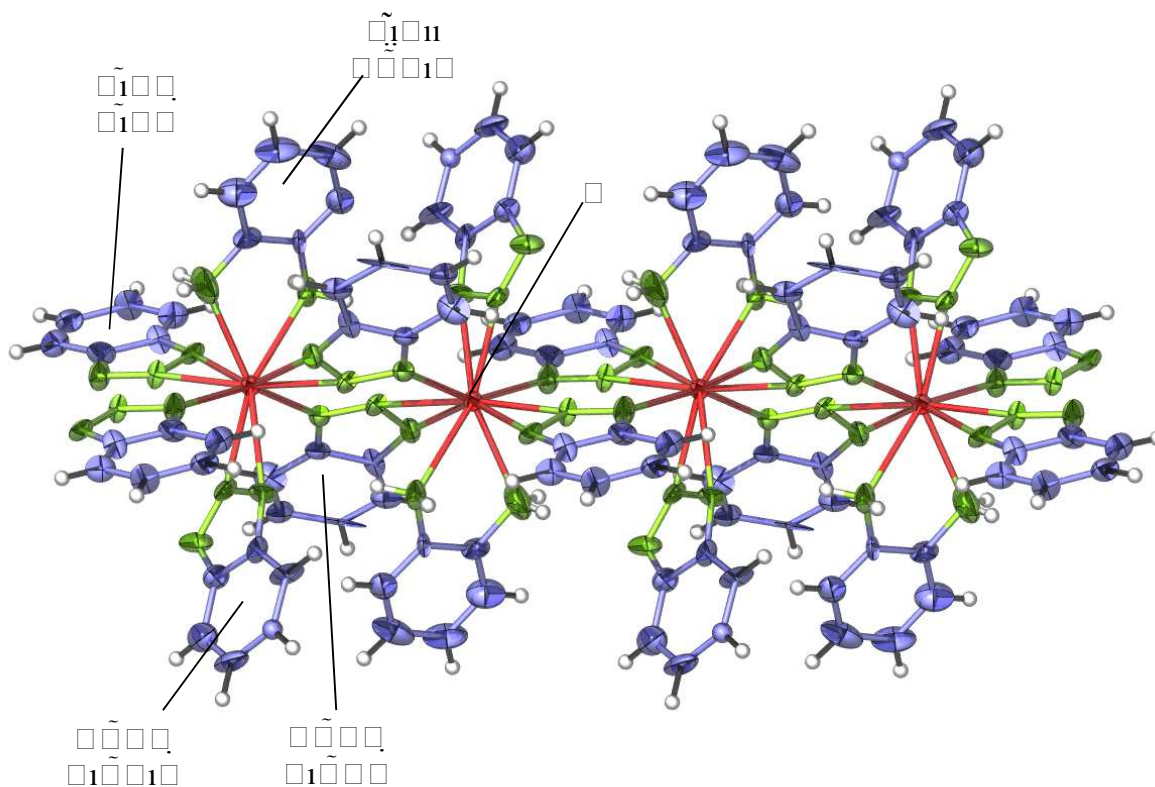
Mit SE = Nd (3), Tb (4), Yb (5).

Die Reaktion von 1*H*-Benzotriazol mit Neodym liefert Einkristalle der Formel  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3) (mit Btz = Benzotriazol und  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$  = 1,2-Diaminobenzol), dagegen liefern die Umsetzungen mit Terbium (4) und Ytterbium (5) nur mikrokristalline Produkte mit der gleichen Formel wie für Neodym. Abbildung. 10 zeigt die Gegenüberstellung eines gemessenen Pulverdiffraktogramms gegen ein auf Einkristalldaten basierendes simuliertes Diffraktogramm für  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3). Die Diffraktogramme zeigen bezüglich Reflexlage und -Intensität eine hohe Übereinstimmung, so daß ein Isotypieschluß gezogen werden kann. Jedoch führt die Verwendung von Cu-Strahlung zu starken Absorptionseffekten und einem vergleichsweise hohen Untergrundrauschen. Die Verbindungen (3), (4) und (5) bilden eindimensionale Stränge mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen (siehe Abbildung 10). Wie in dem Schema 9 dargestellt, bildet die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3) eine lineare Kette, wobei jedes Nd-Atom in dieser Verbindung von fünf Benzotriazol-Anionen und ein 1,2-Diaminobenzol-Molekül umgeben ist.



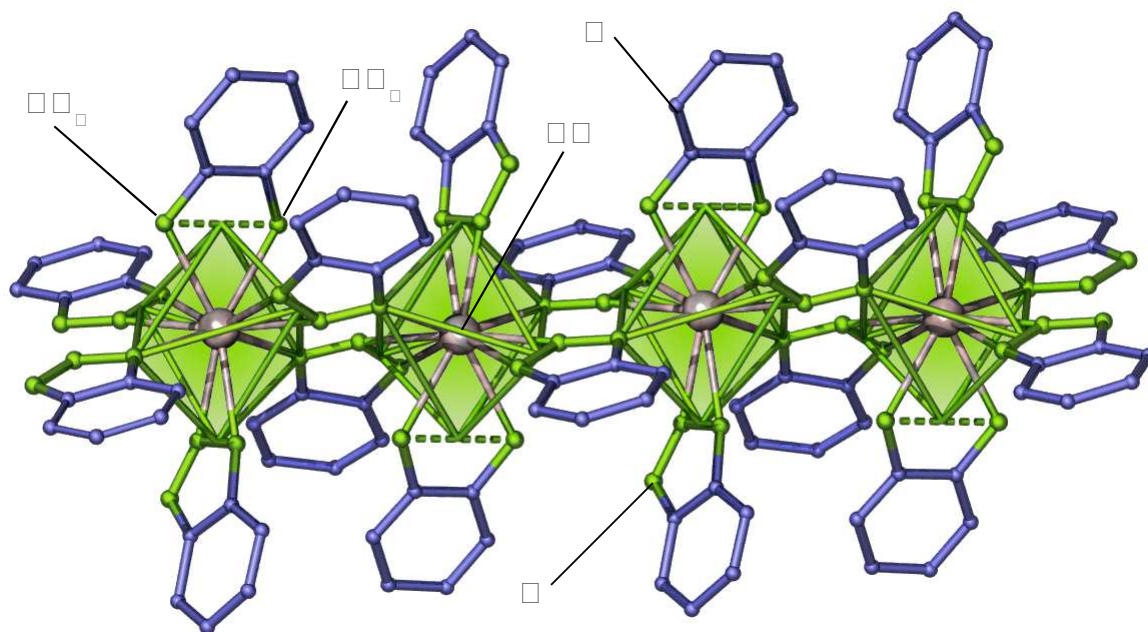
**Schema 9:**  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-}$  und  $\eta^1\text{:}\eta^1$  Koordination von Benzotriazol und vom 1,2-Diaminobenzol-Ligand im Koordinations-Polymer von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3).  $\text{Tb}^{\text{III}}$  (4) und  $\text{Yb}^{\text{III}}$  (5) zeigen identischen polymeren Aufbau.

Im Vergleich zu den Verbindungen (1) und (2) zeigt die Neodym-Verbindung  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3) eine ähnliche eindimensionale Kettenstruktur. Die Selten-Erd-Ionen in diesen Verbindungen besitzen die gleiche Koordinationszahl von zehn und die Kristallstrukturen von (1), (2) und (3) bilden gleichsam lineare Ketten, wobei jedes Selten-Erd-Atom in diesen Verbindungen von fünf Benzotriazolat-Anionen umgeben ist. Vier von diesen Benzotriazolat-Anionen koordinieren an das Selten-Erd-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Sie verbrücken  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  jeweils über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und mit ihrem dritten Stickstoffatom an ein benachbartes Selten-Erd-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge mit dem gleichen Polymer-Grundgerüst bilden. Außer diesen vier Benzotriazolat-Anionen pro Formeleinheit ist zusätzlich für alle vier Koordinationsstypen ein weiteres Benzotriazolat-Anion zu finden, das nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur teilnimmt (siehe Schema 9). Die Verbindung (3) unterscheidet sich von Verbindungen (1) und (2) durch ein zusätzliches an das Metallzentrum koordinierendes  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$ -Molekül, welches ebenfalls nicht an der Verkettung zu einer eindimensionalen Polymerstruktur teilnimmt. Im Fall von Verbindungen des Typs II ist 1,2-Diaminobenzol nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur beteiligt. Es koordiniert mit einer  $\eta^2\text{:}\eta^2$ -Verknüpfung an ein einzelnes Nd-Atom.

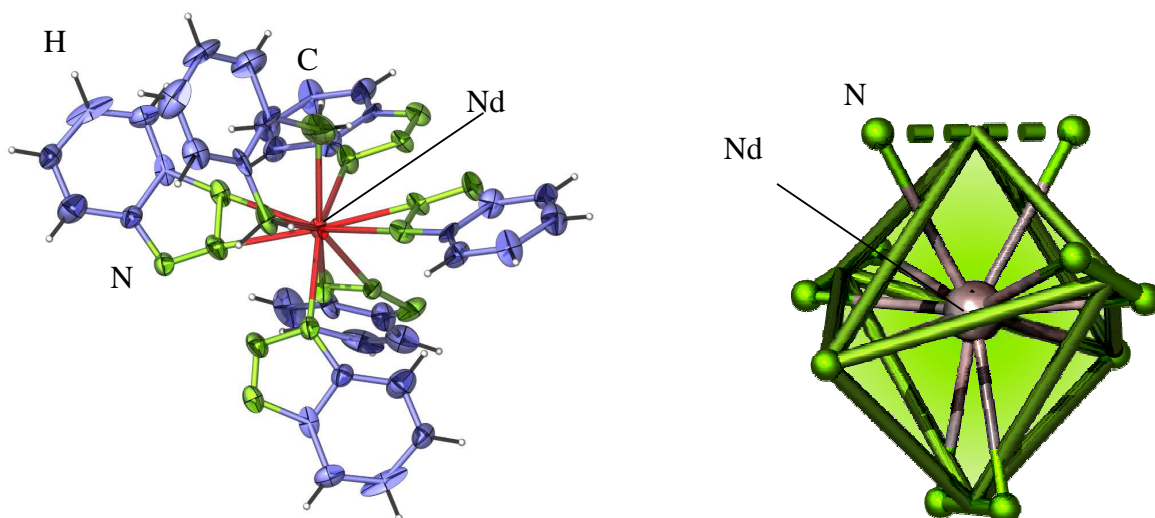


**Abbildung 10:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

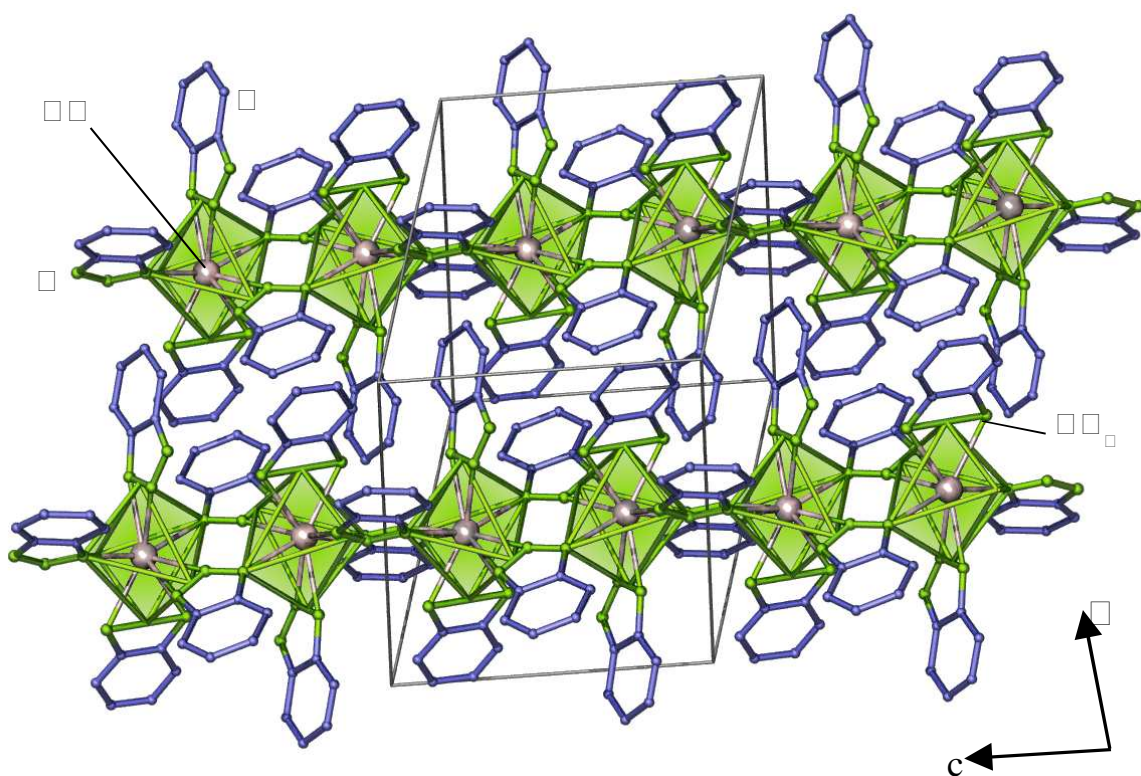
In der Verbindung **(3)** ist Neodym(III) von zehn Stickstoffatomen (von fünf Benzotriazol-Anionen und einem 1,2-Diaminobenzol-Molekül) koordiniert. Betrachtet man die Anordnung der Liganden, so ergibt sich um Neodym ein Koordinationspolyeder in Form eines Oktaeders (siehe Abbildung 11). Die SE-N-Abstände in  ${}^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**(3)**) reichen für die Benzotriazol-Anionen von 248(1) bis 262(1) pm und für die Benzotriazol-Moleküle von 251(1) bis 265(2) pm und weisen damit einen ähnliche Atomabstände wie bei der Verbindung Neodym(III)-Pyrazolat in  $[\text{Nd}(\text{Pz})_3(\text{PzH})_4]$  mit Nd-N-Abständen zwischen 245(1) und 268(1) pm auf [91]. Die  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -N-Abstände in der Verbindung **(3)** zeigen auch eine gute Übereinstimmung zu den  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Amiden wie in  $\text{NH}_4[\text{Nd}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4]$  mit Nd-N-Abstände von 249(1) bis 262(1) pm [41, 42].



**Abbildung 11:** Die Struktur des Koordinations-Polymers von  ${}^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**(3)**). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Neodym(III)-Atome. Die Koordinationspolyeder sind zur Verdeutlichung eingefärbt. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Oktaedern und repräsentieren keine Bindungen.



**Abbildung 12:** Die Darstellung der Koordinationssphäre um ein Nd-Atom in der Verbindung  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (links).  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ist oktaedrisch von Liganden umgeben und weist in der Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome auf (rechts).



**Abbildung 13:** Die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [010].

Die kristallographischen Daten von (**3**) sind in Tabelle 5 enthalten. Tabelle 6 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

**Tabelle 6:** Kristallographische Daten und Angaben zu der Strukturbestimmung von  ${}^{\infty}[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**). Standardabweichung in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_{11}\text{Nd}$ ( <b>3</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 1034,0(2) b = 1075,0(2) c = 1270,2(2)
Winkel / °	$\alpha$ = 72,51(3) $\beta$ = 84,96(3) $\gamma$ = 78,93(3)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1320,9(4)
Z	2
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	606,48
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,160
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	20,4
F(000)	864
Meßbereich / °	$3,76 \leq 2\theta \leq 50,0$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	4631
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	2223; 0,034
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	0,956
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,0779$ ; 1718
für alle Reflexe	$R_1 = 0,2006$ $wR_2^b = 0,1839$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+0,844/-0,948

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen in  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (3). Standardabweichungen in Klammern.

$\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (3)	
Atome	Abstände/ pm
Nd-N1	262(2)
Nd-N2	250(2)
Nd-N3 <sup>[a]</sup>	259(2)
Nd-N4	258(2)
Nd-N5 <sup>[b]</sup>	250(2)
Nd-N6 <sup>[b]</sup>	257(2)
Nd-N8	248(2)
Nd-N9	255(8)
Nd-N10	261(2)
Nd-N11	264(2)
N-C (Bereich)	136(2)-145(3)
N-N (Bereich)	132(2)-136(2)
Nd-Nd <sup>[a]</sup>	521,6(1)
Nd-Nd <sup>[b]</sup>	514,8(1)
Atome	Winkel/°
N1-Nd-N2	30,1(4)
N1-Nd-N3 <sup>[a]</sup>	107,2(5)
N2-Nd-N4	101,6(5)
N5-Nd-N6 <sup>[b]</sup>	30,1(5)
N4-Nd-N5 <sup>[b]</sup>	78,5(6)
N8-Nd-N9	30,2(4)
N10-Nd-N11	63,3(5)

[a]: Symmetrieoperation I:  $-x + 1, -y, -z + 1$ .

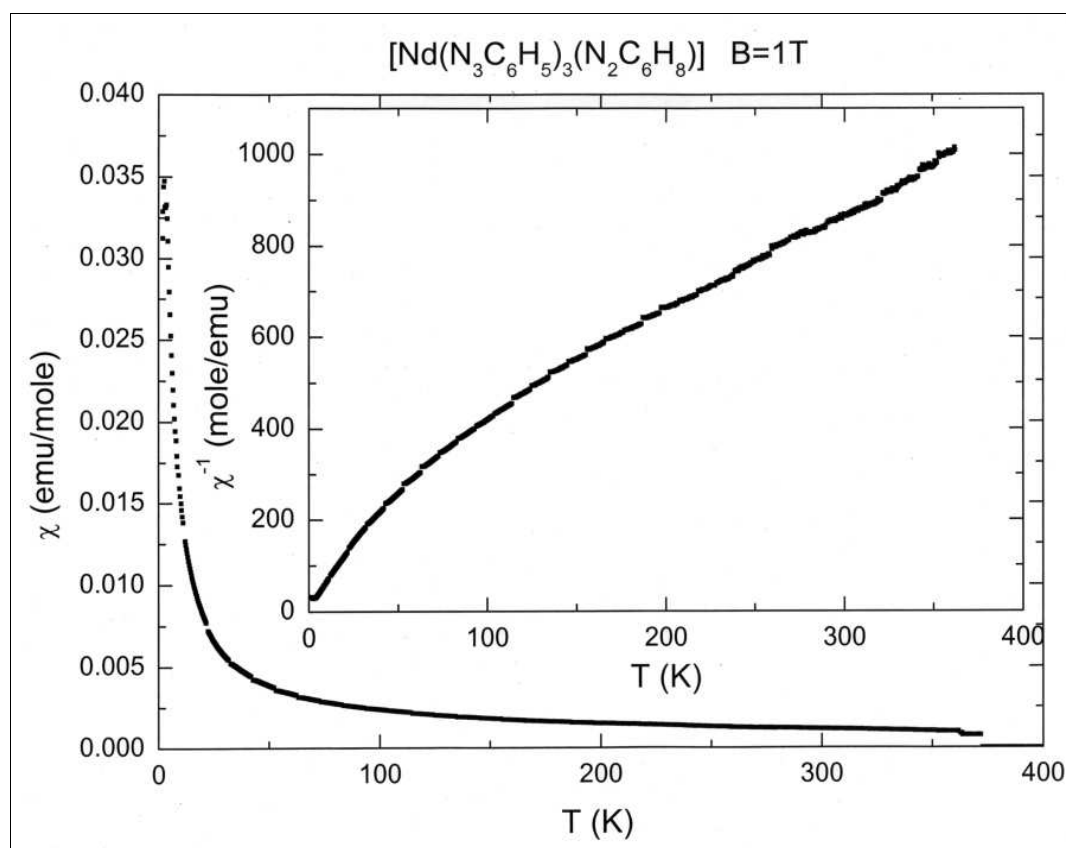
[b]: Symmetrieoperation II:  $-x + 2, -y, -z + 1$ .



#### 4.1.3.2.1 Magnetische Eigenschaften von ${}^1\text{[Nd(Btz)}_3\text{(Ph(NH}_2)_2)]$ (3)

Zur Untersuchung möglicher intramolekularer magnetischer Wechselwirkungen wurden die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindung  ${}^1\text{[Nd(Btz)}_3\text{(Ph(NH}_2)_2)]$  (3) im Temperaturbereich von 1.8 K bis 350 K bei einer konstanten Magnetfeldstärke von 1 Tesla gemessen. Mit zunehmender Temperatur nehmen die magnetischen Suszeptibilitäten sehr kleine Werte an.

Nach dem Gesetz von Curie hängt die magnetische Suszeptibilität folglich invers von der Temperatur  $\chi = C/T$  sowie von der Anzahl der ungepaarten Elektronen im Molekül ab. Eine Auftragung von  $1/\chi$  gegen die Temperatur ergibt entsprechend einer Geraden durch den Ursprung und der Steigung  $1/C$  (siehe Abbildung 14).



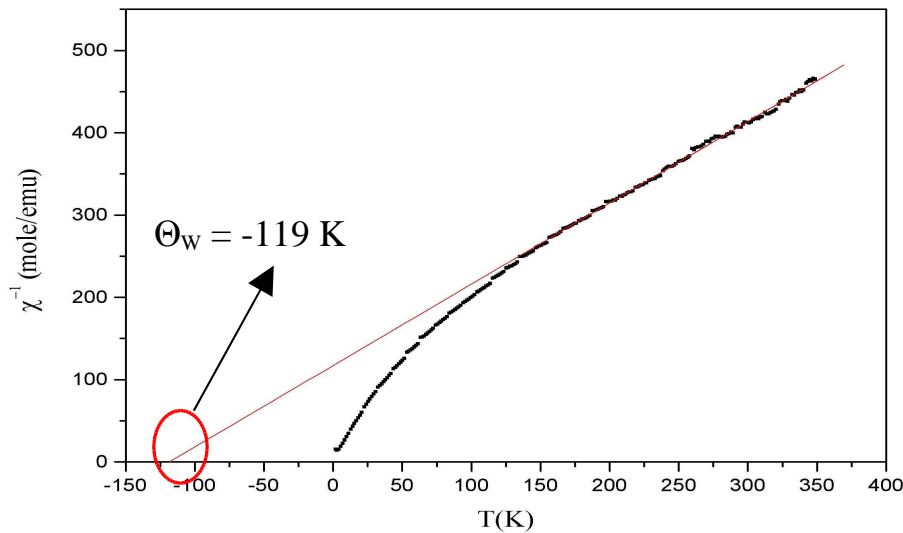
**Abbildung 14:** Die Auftragung der molaren Suszeptibilität und reziproken molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur für eine Feldstärke von  $B = 1\text{ T}$ .

Der Verlauf der Suszeptibilität bei hoher Temperatur lässt sich durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben (siehe Abbildung 15).

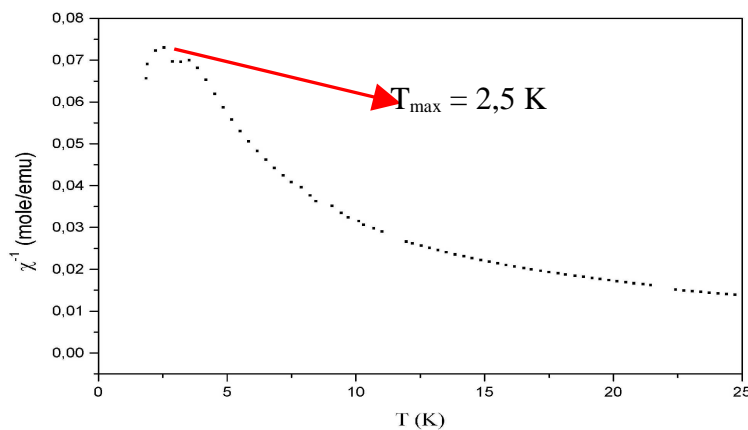


$$\chi = C/(T - \Theta_w).$$

Das Weiss-Feld ( $\Theta_w < 0$ , mit  $\Theta_w = -119$  K) weist auf eine antiferromagnetischer Natur hin, die aus dem Abszissenabschnitt ( $1/\chi = 0$ ) abgelesen wurde.



**Abbildung 15:** Die Extrapolation von der reziproken molaren Suszeptibilität liefert die Weiss-Feld-Temperatur  $\Theta_w = -119$  K, der auf eine antiferromagnetische Natur hinweist.



**Abbildung 16:** Verhalten des temperaturabhängigen Verlaufs der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperatur. Unterhalb von  $T_{\max} = 2,5$  K fallen die Messwerte ab. Der Verlauf entspricht damit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung.

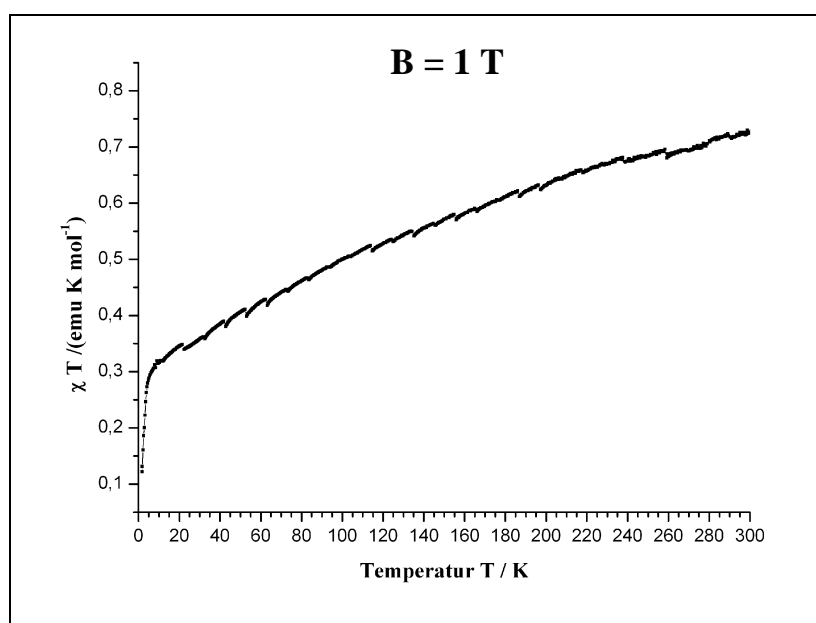
Die Verbindung (3) zeigt ein unerwartetes Verhalten des temperaturabhängigen Verlaufs der magnetischen Suszeptibilität. Die erhaltenen Messdaten steigen mit abnehmender Temperatur an und durchlaufen bei  $T_{\max} = 2,5$  K ein Maximum. Unterhalb von  $T_{\max}$  fallen die Messwerte

schließlich wieder ab. Der Verlauf entspricht damit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung (siehe Abbildung 16).

Da nach dem Curie-Gesetz das Produkt  $\chi T$  temperaturunabhängig sein sollte, definiert man ein effektives magnetisches Moment

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2}} \sqrt{\chi T} = 2,83\sqrt{C}$$

so dass für den spin-only-Fall die einfache Beziehung  $\mu_{\text{eff}} = (g^2 S(S + 1))^{1/2}$  gilt. Das magnetische Moment pro Neodymatom ist etwas kleiner als der berechnete spin-only-Wert von  $3,68 \mu_B$ . Auf die Spins wirkt infolge von kooperativen Wechselwirkungen mit benachbarten Spins ein effektives paralleles oder antiparalleles Austauschfeld ein, wodurch die gemessene Suszeptibilität größer oder kleiner erhalten wird, als nach dem Curie-Gesetz für unabhängige Spins zu erwarten wäre.



**Abbildung 17:** Die Auftragung des Produkts  $\chi T$  gegen die Temperatur für eine Feldstärke von  $B = 1\text{T}$ .

Der weitere Abfall von  $\chi T$  unterhalb 10 K könnte durch intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Benzotriazol- und Benzotriazol-Liganden und der Grundzustand der Neodymeinheit hervorgerufen werden.

Wenngleich bei den meisten Selten-Erd-Komplexen von einem Ein-Atom-Magnetismus nicht kooperierender Zentren auszugehen ist, zeigen einige dimensionale Amide dieser Elemente durchaus Superaustausch über die diamagnetischen Liganden, welche die Metallzentren

verknüpfen. Im Benzotriazol  ${}^1_{\infty}[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) ergibt sich für  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ein Verlauf, der mit einer antiferromagnetischen Kopplung bei 10K gedeutet werden kann. Die gleichzeitig auftretende Nullfeldaufspaltung von  $\text{Nd}^{\text{III}}$  äußert sich jedoch ähnlich, so dass nur die Größenordnung zur Deutung der Anteile der Phänomene herangezogen werden kann.

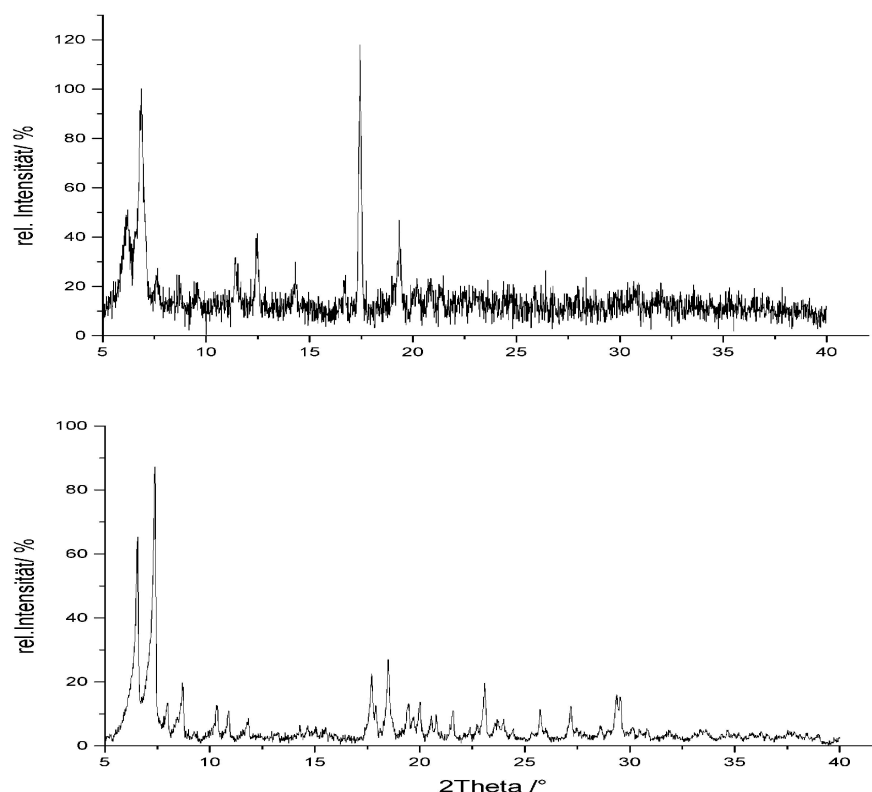
#### 4.1.3.2.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen und Lumineszenz-

##### Eigenschaften von ${}^1_{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (**4**)

Für die Verbindungen  ${}^1_{\infty}[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ , mit SE = Tb (**4**), Yb (**5**) wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, um festzustellen, ob die Einkristalle der Selten-Erd-Benzotriazol-Typen mit dem Pulver (**4**) und (**5**) kristallographisch identisch sind. Bei den Verbindungen (**4**) und (**5**) stimmen die gemessenen Diffraktogramme von den beiden mikrokristallinen Produkten mit der Simulation auf Basis der Kristallstruktur und dem Pulverdiffraktogramm von Verbindung (**3**) überein (Abbildung 18). Daraus kann geschlossen werden, dass die Verbindungen in der Pulverform die gleiche Zusammensetzung und Struktur besitzen, wie im Einkristall. Die Diffraktogramme zeigen bezüglich Reflexlage bis auf wenige schwache Fremddlinien eine gute Übereinstimmung, jedoch führt die Verwendung von Cu-Strahlung zu starken Absorptionseffekten und einem vergleichsweise hohen Untergrundrauschen. Ferner variieren die Intensitäten einiger Reflexlagen.

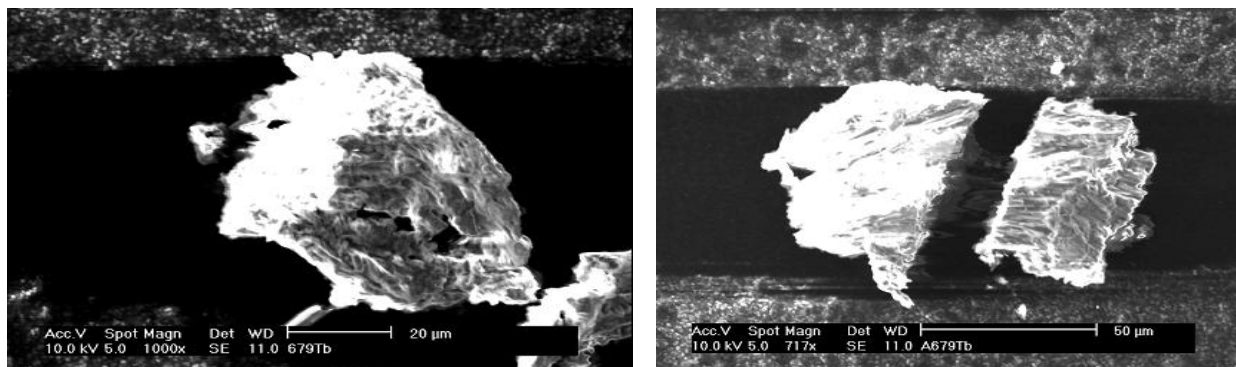
In einem zweiten Schritt wurden die Diffraktogramme der Terbium- (**4**) und Ytterbium- (**5**) Verbindungen mit den simulierten Diffraktogrammen von (**1**), (**2**), (**3**) und (**6**) verglichen, woraus hervorgeht, dass (**3**), (**4**) und (**5**) isotyp kristallisieren. Dagegen sind die Pulverdiffraktogramme von (**1**), (**2**) und (**6**) unterschiedlich. Die Zellkonstanten von (**4**) wurden anhand von 23 Reflexen verfeinert, wobei die bestmögliche Auflösung zu einer triklinen Zelle ohne unindizierte Linien und einem durchschnittlichem  $\delta(2\theta)$  von  $0,020^\circ$  bestimmt [ $T = 293(2)$  K,  $a = 1019,0(14)$  pm,  $b = 1061,3(21)$ ,  $c = 1248,1(21)$  pm,  $\alpha = 72,27(13)$ ,  $\beta = 84,12(14)$ ,  $\gamma = 78,43(13)^\circ$ ,  $V = 1258,3(24) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>] führt. Die Zellkonstanten von (**5**) wurden anhand von 20 Reflexen mit der bestmöglichen Auflösung ohne unindizierte

Linien und einem durchschnittlichen  $\delta(2\theta)$  von  $0,044^\circ$  bestimmt [ $T = 293(2)$  K,  $a = 1008,7(9)$  pm,  $b = 1068,7(10)$ ,  $c = 1214,6(11)$  pm,  $V = 1232,2(12) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ] [53].



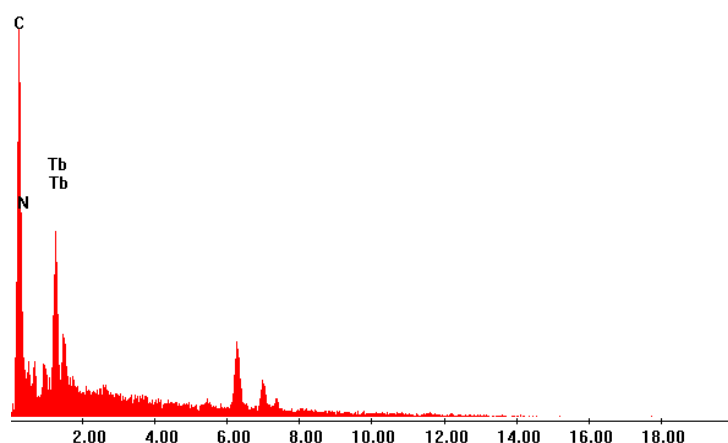
**Abbildung 18:** Pulverdiffraktogramm des „Bulkproduktes“ von  ${}^\infty[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) (oben) und des Pulvers von  ${}^\infty[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**) (unten).

Abbildung 19 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen einer mikrokristallinen Probe von  ${}^\infty[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**). In den Aufnahmen erkennt man Bereiche mit fein strukturierter und solche mit glätterer Oberfläche. Diese Verbindung zeigt eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber der Anregung des Elektronenstrahls wie man an dem gespaltenen Bruchstück in der Abbildung 19 links nach Bestrahlen der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl erkennt.



**Abbildung 19:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen eines Verbandes von Mikrokristallen von  ${}^{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**).

Obwohl es sich bei der EDX-Analyse um eine Oberflächen-Methode handelt, welche aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeits-Empfindlichkeit der Substanz folglich einen eher zu hohen Sauerstoffanteil ergeben sollte, bestätigt die EDX-Analyse, dass keine weiteren Elemente wie etwa Sauerstoff in der Verbindung zugegen sind.



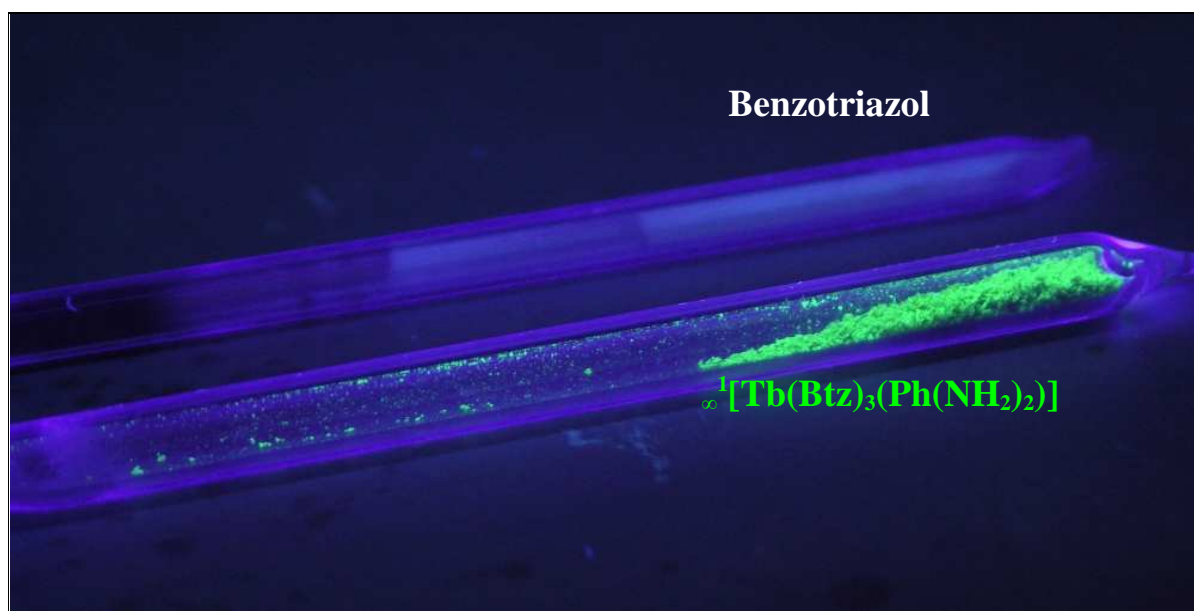
**Abbildung 20:** Das Ergebnis der EDX-Analyse von  ${}^{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**).

### Lumineszenz-Eigenschaften von ${}^{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (**4**)

Die  $f \rightarrow f$ -Übergänge sind für elektrische Dipol-Prozesse aufgrund der Laporte-Auswahlregel verboten (Paritätsverbot). Trotzdem können diese Übergänge beobachtet werden, denn 5d-Zustände, d. h. Zustände entgegengesetzter Parität, können den 4f-Zuständen durch ungerade Kristallfeldniveaus zugemischt werden. Dadurch wird die Paritäts-Auswahlregel gelockert, denn die 4f-Zustände besitzen keinen reinen f-Charakter mehr. Die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge lautet  $|\Delta J| \leq 6$ , wobei  $0 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 3$  und  $0 \rightarrow 5$  verboten

sind [61]. Unter Bestrahlung mit UV-Licht der Verbindung  $\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**) wurde eine starke grüne Emission detektiert. Die Lumineszenz kann mit den Emissionsprozessen der  $\text{Tb}^{3+}$  Ionen von  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  mit  $J = (0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ und } 6)$  charakterisiert werden [93, 94].

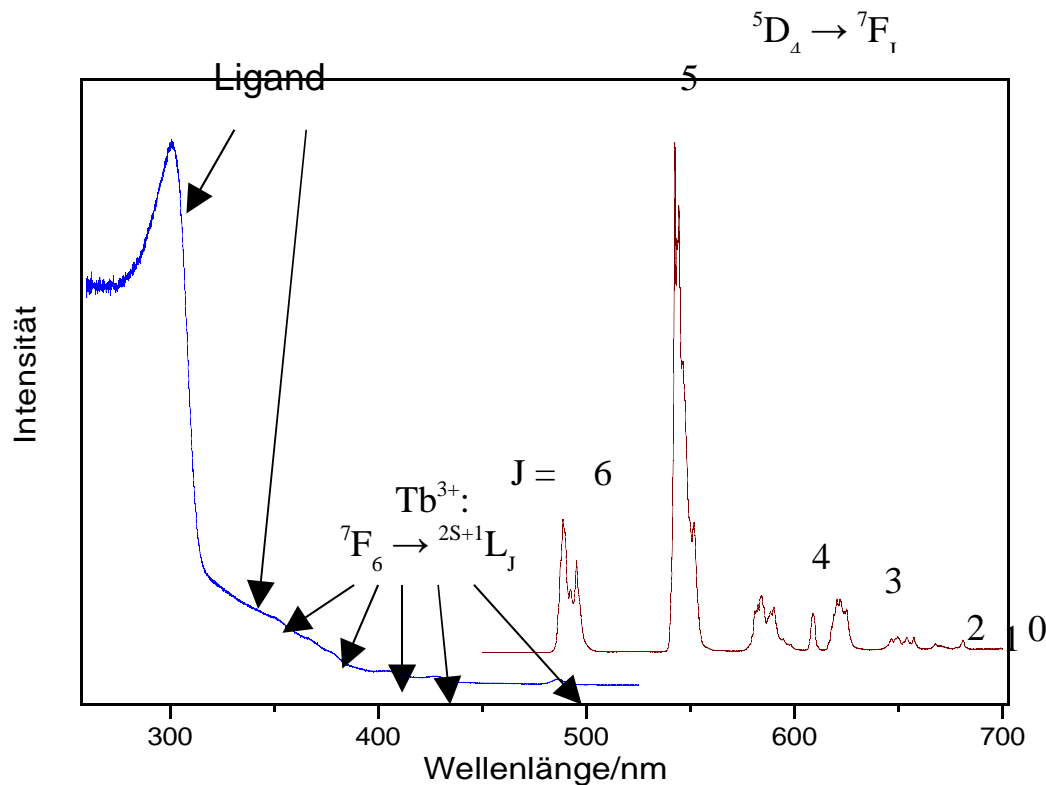
Entgegen der Erwartung zeigen Benzotriazol-Koordinationspolymere von  $\text{Tb}^{3+}$  kein Konzentrationsquenching, obgleich man ein Quenching der Lumineszenz aufgrund eines Energie-Rücktransfers von den Metallzentren zum Liganden erwarten würde. Obwohl sie auf allen Metallpositionen Tb enthalten, also ein Terbium-Anteil von 100% vorliegt, und nicht mehr von einer Dotierung auszugehen ist, kann die charakteristische Emission  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ,  $J = 4-6$  anhand einer grünen Lumineszenz beobachtet werden. Dabei findet keine direkte Anregung des Tb statt. Stattdessen absorbiert der Ligand im UV (Benzotriazol) und überträgt die Energie dann auf die  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen. Benzotriazole und seine Derivate werden auch kommerziell als UV-Absorber vertrieben [84].



**Abbildung 21:** Unter UV-Strahlung fluoreszierende  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\infty^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**) (unten). Zum Vergleich befindet sich ein Röhrchen mit reinem 1*H*-Benzotriazol (oben).

Bei dem Anregungsspektrum von 1*H*-Benzotriazol wurde eine maximale Emissionswellenlänge ( $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ ) detektiert und bestimmt, bei welchen Wellenlängen diese Emission angeregt wird. Anhand von Anregungsspektren lassen sich also Aussagen über den angeregten Zustand der Probe treffen. Bei Emissionsmessungen dagegen bleibt die

Anregungswellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}} = 304 \text{ nm}$ ) von  ${}^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**) konstant, und das gemessene Spektrum liefert Informationen über den Grundzustand (siehe Abbildung 22).

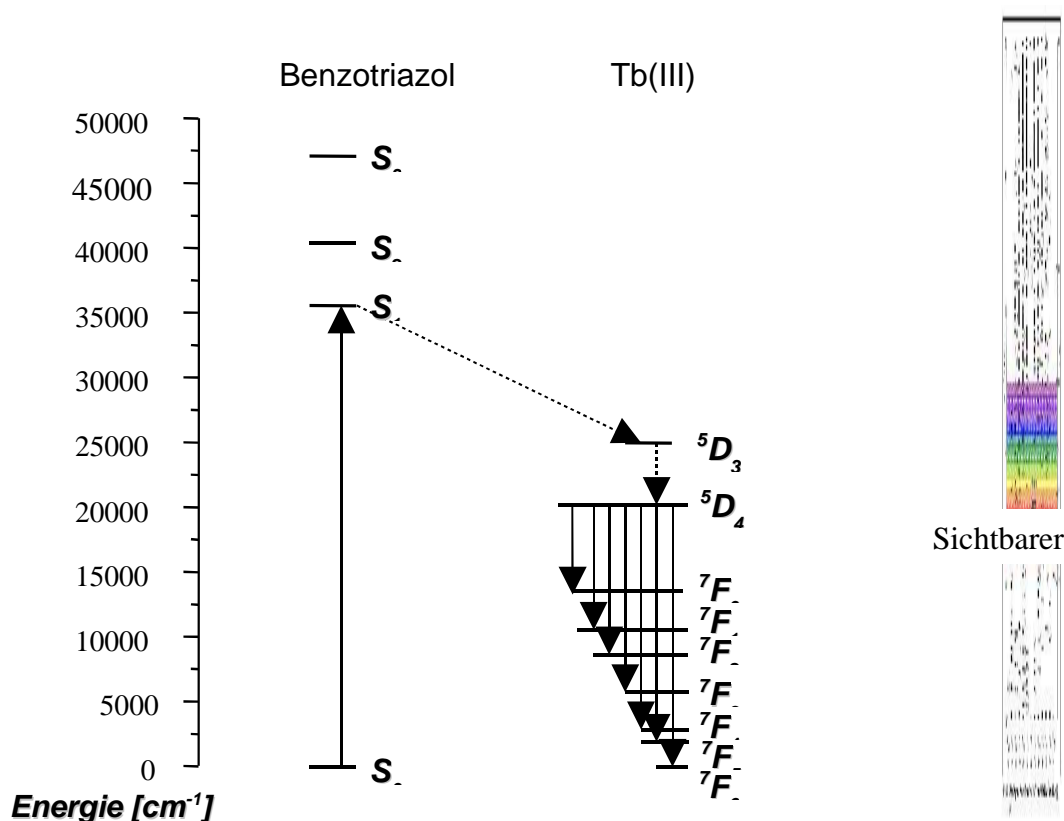


**Abbildung 22:** Emissions- und Anregungs-Spektren von  ${}^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**);  $\text{Tb}^{3+}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{ex}} = 304 \text{ nm}$ .

Ein Vergleich der Absorptionsspektren des freien Liganden mit dem des Koordinationspolymers (**4**) zeigt eine Anregung des Liganden in das Soret Band des UV-Bereichs. In der Verbindung (**4**) findet ein Energietransfer vom Liganden auf die Metallionen statt. Außerdem stimmen die beiden Absorptionsmaxima von (**4**) bei 304 nm und 205 nm nicht mit denen von  $\text{Tb}^{\text{III}}$  überein. Für das Emissionsspektrum von (**4**) wurde 304 nm als Anregungswellenlänge gewählt. Wie bereits erwähnt, ist ein Energie-Rücktransfer von den Metallzentren zum Liganden möglich, was zu einem Quenching der Lumineszenz führen würde. Es bleibt jedoch unklar, warum kein Konzentrationsquenching beobachtet wird. Im hochaufgelösten Spektrum beobachtet man keine  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_\text{J}$ -Emission, also nur Emission von dem darunter liegenden  ${}^5\text{D}_4$ -Niveau. Da der Abstand zwischen  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  ungefähr  $6200 \text{ cm}^{-1}$  beträgt, relaxiert das Elektron strahlungslos und die Energie geht in Schwingungen über. Außerdem ist der  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Übergang deutlich höher als die anderen Übergänge aus  ${}^5\text{D}_4$ . In

den Anregungsspektren sind einige Tb-f-f-Übergänge sichtbar. Aufgrund der intensiven Ligandenanregung bei der Tb-Emission erscheinen diese verhältnismäßig klein. Das bedeutet, dass es einen sehr effizienten Energietransfer vom Liganden zum Tb-Zentrum gibt.

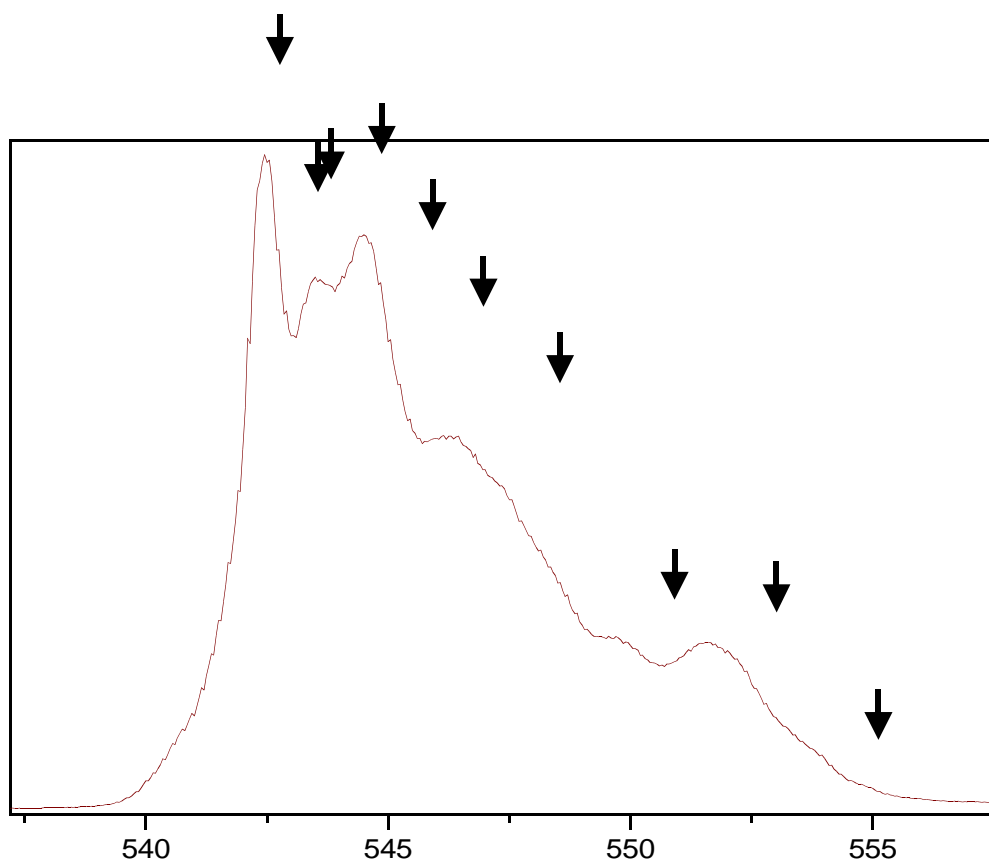
Alle Banden aus dem Anregungs- und Emissionsspektrum von  ${}^{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  können zugeordnet werden und stehen mit dem „Dicke-Diagramm“ in guter Übereinstimmung (siehe Schema 10)



**Schema 10:** Energie-Niveau-Diagramm der angeregten Zustände im Emissionsspektrum von Benzotriazol und Tb(III) in  ${}^{\infty}[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (links) mit Hilfe des Dicke-Diagramms (rechts).

Im Spektrum 23 ist der  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  von (4) in hoher Auflösung dargestellt. Für  $C_1$ -Symmetrie sind jeweils  $2J+1$  Starkniveaus zu erwarten, also  $9 \times 11 = 99$ , wobei bei dieser Auflösung zehn beobachtet werden.

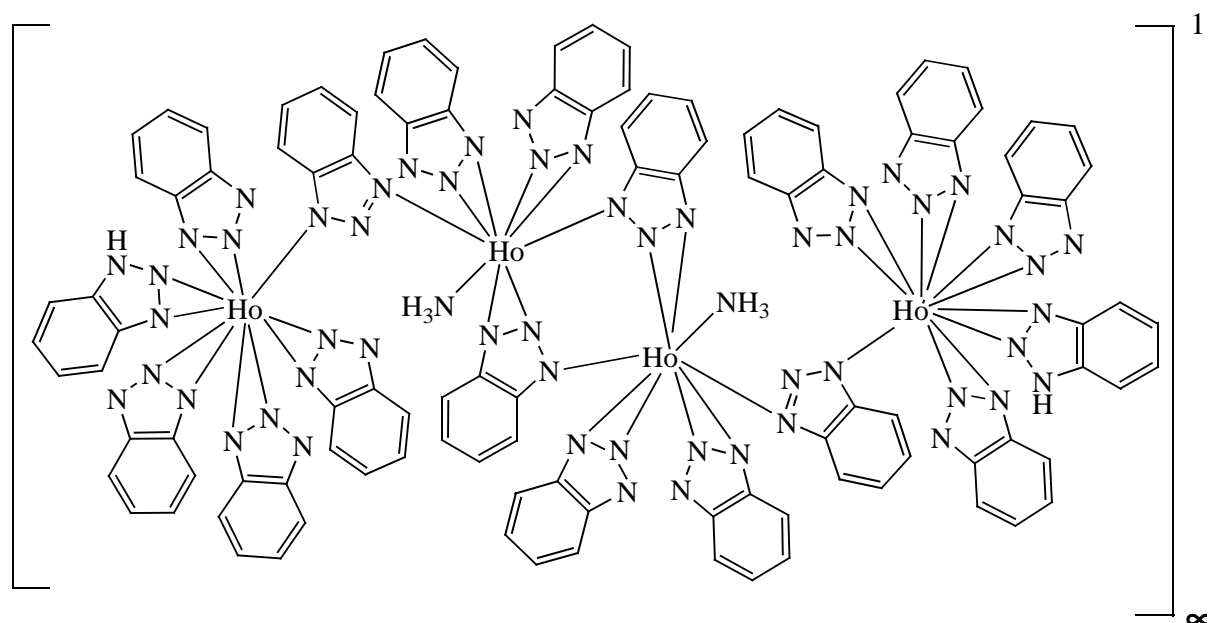
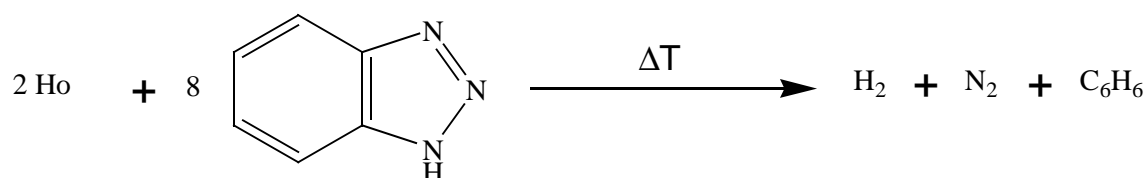




**Abbildung 23:** Die Auftragung der Emission von  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Niveau in hoher Auflösung zeigt die verschiedenen Kristallfeldniveaus von  ${}^\infty[Tb(Btz)_3(Ph(NH_2)_2)]$  (**4**) (schwarze Pfeile).

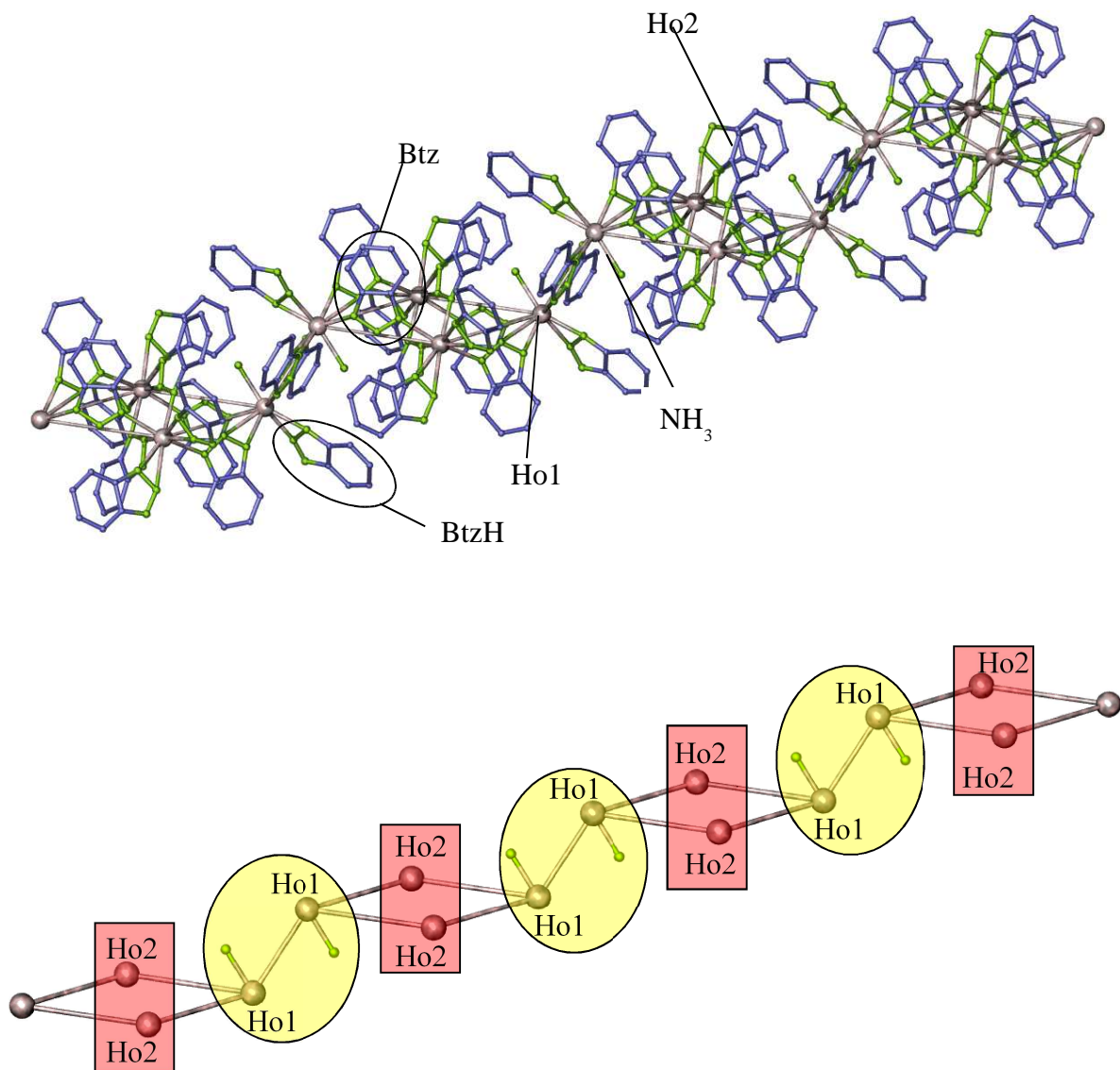
#### 4.1.3.3. Kristallstruktur von ${}^\infty[Ho_2(Btz)_6(BtzH)NH_3]$ (**6**) (Typ III)

Die Reaktion von 1*H*-Benzotriazol mit Holmium-Metall liefert Einkristalle der Formel  ${}^\infty[Ho_2(Btz)_6(BtzH)NH_3]$  (**6**) (mit Btz = Benzotriazolat, BtzH = Benzotriazol und  $NH_3$  = Ammoniak). Die Verbindung (**6**) bildet eindimensionale Stränge mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen (siehe Abbildung 24). In der Verbindung (**6**) befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Holmium-Atome (Ho1 und Ho2). Dabei ist das Ho1-Atom von fünf Benzotriazolat-Anionen und einem Ammoniak-Molekül umgeben, das Ho2-Atom von fünf Benzotriazolat-Anionen und einem Benzotriazol-Molekül (siehe Schema 11).



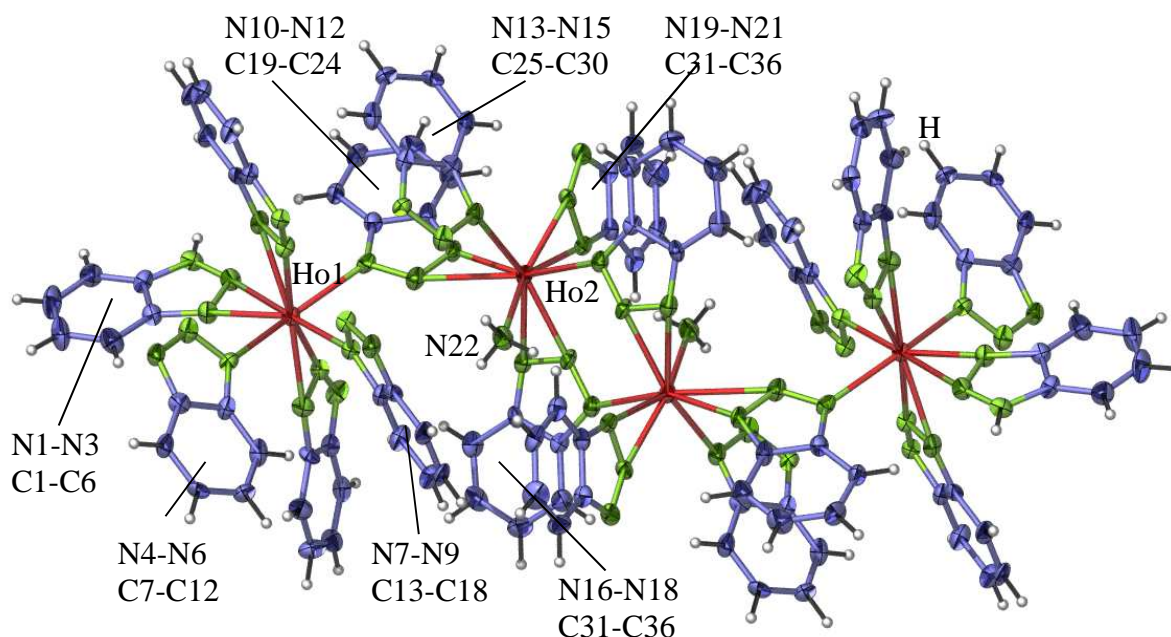
**Schema 11:**  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-}$ ,  $\eta^2\text{-}$  und  $\eta^1\text{:}\eta^1\text{-}$ -Koordination von Benzotriazol- und 1H-Benzotriazol-Ligand sowie  $\eta^1\text{-}$ -Koordination vom  $\text{NH}_3$ -Molekül im Koordinations-Polymer von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**).

Zum Vergleich bilden die Kristallstrukturen von (**1**), (**2**), (**3**) und (**6**) lineare Ketten, wobei jedes Selten-Erd-Atom in diesen Verbindungen von fünf Benzotriazol-Anionen umgeben ist. Vier von diesen Benzotriazol-Anionen koordinieren an das Selten-Erd-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Sie verbrücken  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  jeweils über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und mit ihrem dritten Stickstoffatom an ein benachbartes Selten-Erd-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge mit dem gleichen Polymer-Grundgerüst bilden. In (**6**) sind jeweils vier Holmium-Atomen entlang eines Stranges in Form einer Raute angeordnet, die stufenartig über ihre Ecken zu einer linearen Anordnung verbunden sind. Die Bildung von Stufen wird durch die Koordination von Ammoniak-Molekülen entlang des Strangs abwechselnd von zwei Seiten bedingt. Außer diesen vier Benzotriazol-Anionen pro Formeleinheit ist zusätzlich für alle vier Koordinationstypen ein weiteres Benzotriazol-Anion zu finden, das nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur teilnimmt (siehe Schema 11).

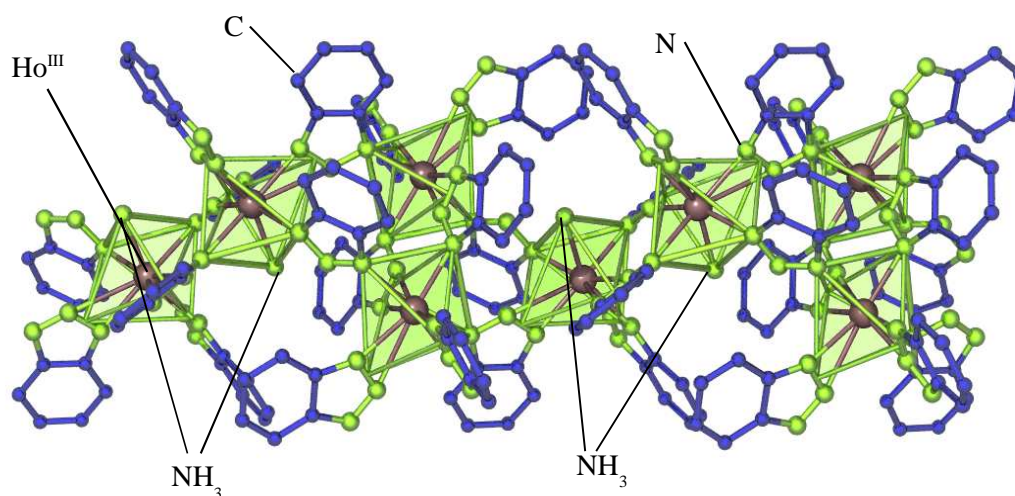


**Abbildung 24:** Ausschnitt aus der stufenartigen Kettenstruktur von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**) (oben) sowie die Anordnung von jeweils vier Holmium-Atomen in Form einer Raute, die über ihre Ecken zu einer linearen Anordnung verknüpft sind (unten). In der Verbindung wurden jedoch keine Ho-Ho-Wechselwirkungen beobachtet.

Die Verbindung  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**) unterscheidet sich von Verbindungen des Typs I und des Typs II durch ein zusätzliches an das Metallzentrum koordinierendes  $\text{NH}_3$ -Molekül, welches ebenfalls nicht an der Verkettung zu einer eindimensionalen Polymerstruktur teilnimmt. Bei Typ III werden zwei Arten von Molekülen, nämlich Ammoniak und Benzotriazol-Moleküle alternierend an Ho1 und Ho2 koordiniert. Sie koordinieren mit einer  $\eta^1;\eta^1$ -Verknüpfung an ein einzelnes Ho-Atom (siehe Abbildung 25).



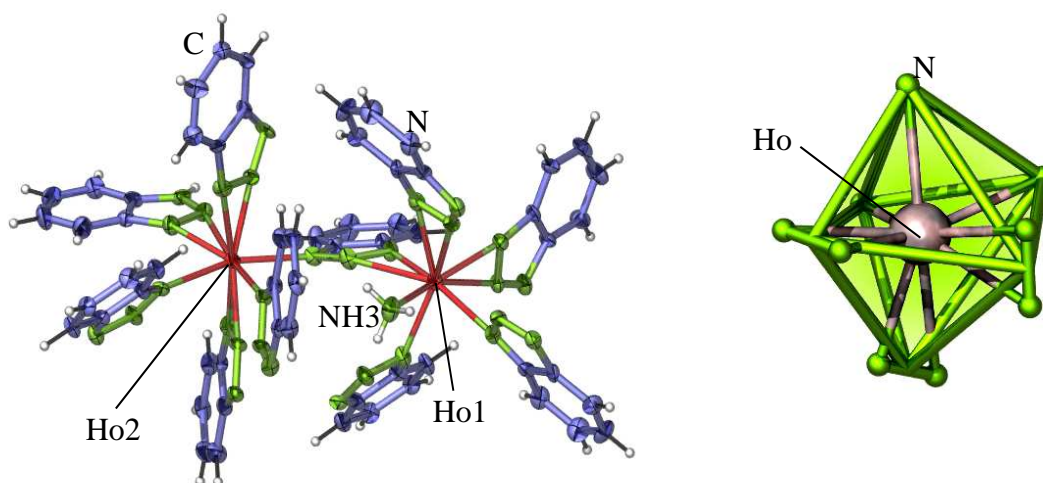
**Abbildung 25:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.



**Abbildung 26:** Die polymere Struktur von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Holmium(III)-Atome. Die Koordinationspolyeder sind zur Verdeutlichung eingefärbt und die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Oktaedern und repräsentieren keine Bindungen.

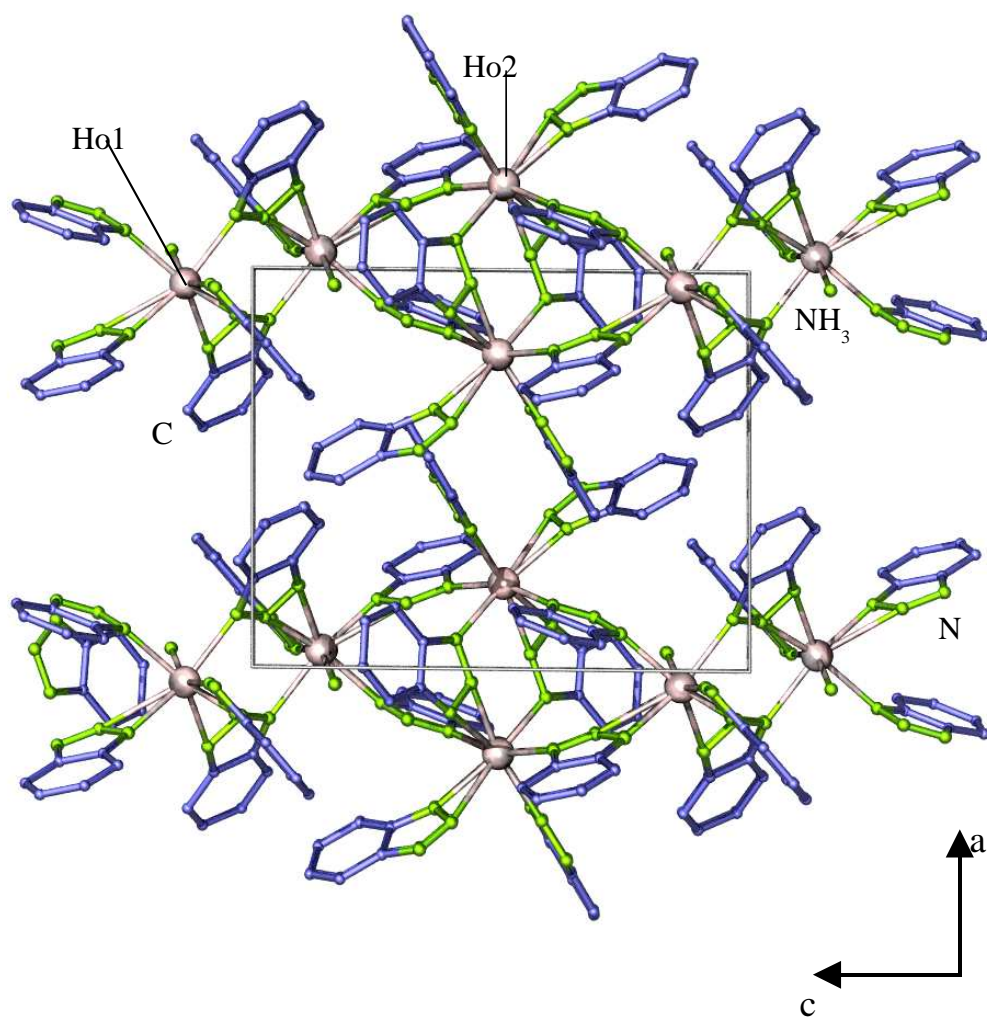
In der Verbindung (**6**) ist Holmium(III) von neun Stickstoffatomen koordiniert. Betrachtet man die Anordnung der Liganden, so ergibt sich um Holmium ein Koordinationspolyeder in Form eines Oktaeders (siehe Abbildung 27). Die SE-N-Abstände in  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**) reichen für die Benzotriazol-Anionen von 248(1) bis 262(1) pm und für die Benzotriazol-Moleküle von 261(1) bis 264(1) pm. Die Verbindung (**6**) weist damit ähnliche

Atomabstände wie bei der Verbindung Holmium(III)-Dipyridylamid in  $[\text{Ho}_2(\text{Dpa})_3]$  mit Ho-N-Abständen zwischen 244(1) und 268(1) pm auf [91].



**Abbildung 27:** Darstellung der Koordinationssphäre um das Ho-Atom in der Verbindung  $[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**).  $\text{Ho}^{\text{III}}$  ist oktaedrisch von Liganden umgeben und weist in der Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome auf (rechts). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% (links).

Die kristallographischen Daten von (**3**) sind in Tabelle 8 enthalten, Tabelle 9 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindungen.



**Abbildung 28:** Die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (6) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang  $[010]$ .



**Tabelle 8** Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_{22}\text{Ho}_2$ ( <b>6</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 1239,1(3) b = 1294,4(4) c = 1443,0(3)
Winkel / °	$\alpha$ = 85,43(2) $\beta$ = 87,81(2) $\gamma$ = 68,99(2)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2153,5(4)
Z	2
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1174,8
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,812
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	37,1
F(000)	1144
Meßbereich / °	$2,82 \leq 2\theta \leq 54,60$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	9449
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	6750; 0,1330
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	0,896
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,0593$ ; 5192
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1262$ $wR_2^b = 0,1305$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+0,758/-1,038

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten

Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (6). Standardabweichungen in Klammern.

$\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$ (6)			
Atome	Abstände/ pm	Atome	Abstände/ pm
Ho1-N1	244(1)	Ho2-N11	242,4(9)
Ho1-N2	279(5)	Ho2-N16	241(1)
Ho1-N4	245(1)	Ho2-N19	249(1)
Ho1-N5	236,5(9)	Ho2-N20	241,2(9)
Ho1-N7	244,5(9)	Ho2-N21 <sup>[a]</sup>	247,4(9)
Ho1-N13	244,3(9)	Ho2-N22	245,6(9)
Ho1-N14 <sup>[a]</sup>	236,5(9)	Ho1-Ho2	591,5(1)
Ho1-N15 <sup>[a]</sup>	253(1)	Ho1-Ho1 <sup>[a]</sup>	493,6(1)
Ho1-N18 <sup>[a]</sup>	244,8(9)	Ho2-Ho2 <sup>[b]</sup>	478,5(1)
Ho2-N8	283(1)	N-C (Bereich)	134(2)-138(2)
Ho2-N9	234,4(9)	N-N (Bereich)	132(1)-136(2)
Ho2-N10	232,6(9)		
Atome	Winkel/°	Atome	Winkel/°
N1-Ho1-N4	86,7(4)	N5-Ho1-N14 <sup>[a]</sup>	162,7(4)
N2-Ho1-N7	88,2(3)	N5-Ho1-N1	106,5(4)
N5-Ho1-N13	99,8(3)	N5-Ho1-N13	99,8(3)
N9-Ho2-N10	88,0(4)	N18 <sup>[a]</sup> -Ho1-N13	77,7(3)
N11-Ho2-N16	89,6(3)	N16-Ho2-N21 <sup>[b]</sup>	86,3(4)
N8-Ho2-N9	27,7(3)	N22-Ho2-N3	116,3(4)
N19-Ho2-N22	78,8(4)		

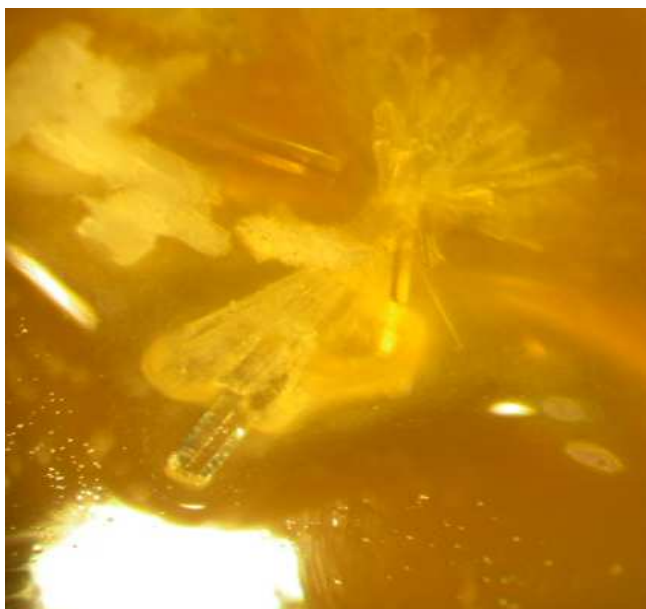
[a]: Symmetrieoperation I: -x + 2, -y + 1, -z + 1.

[b]: Symmetrieoperation II: -x + 2, -y + 1, -z.

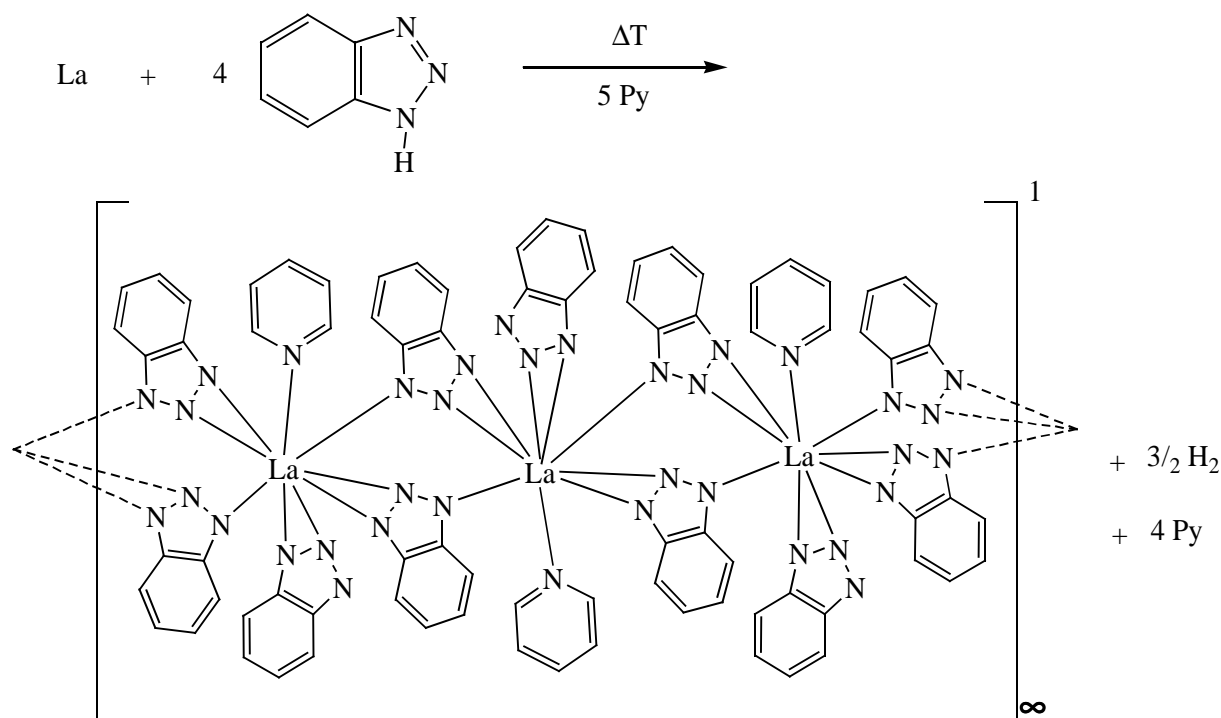


#### 4.1.3.4. Kristallstruktur von $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$ (7) (Typ IV),

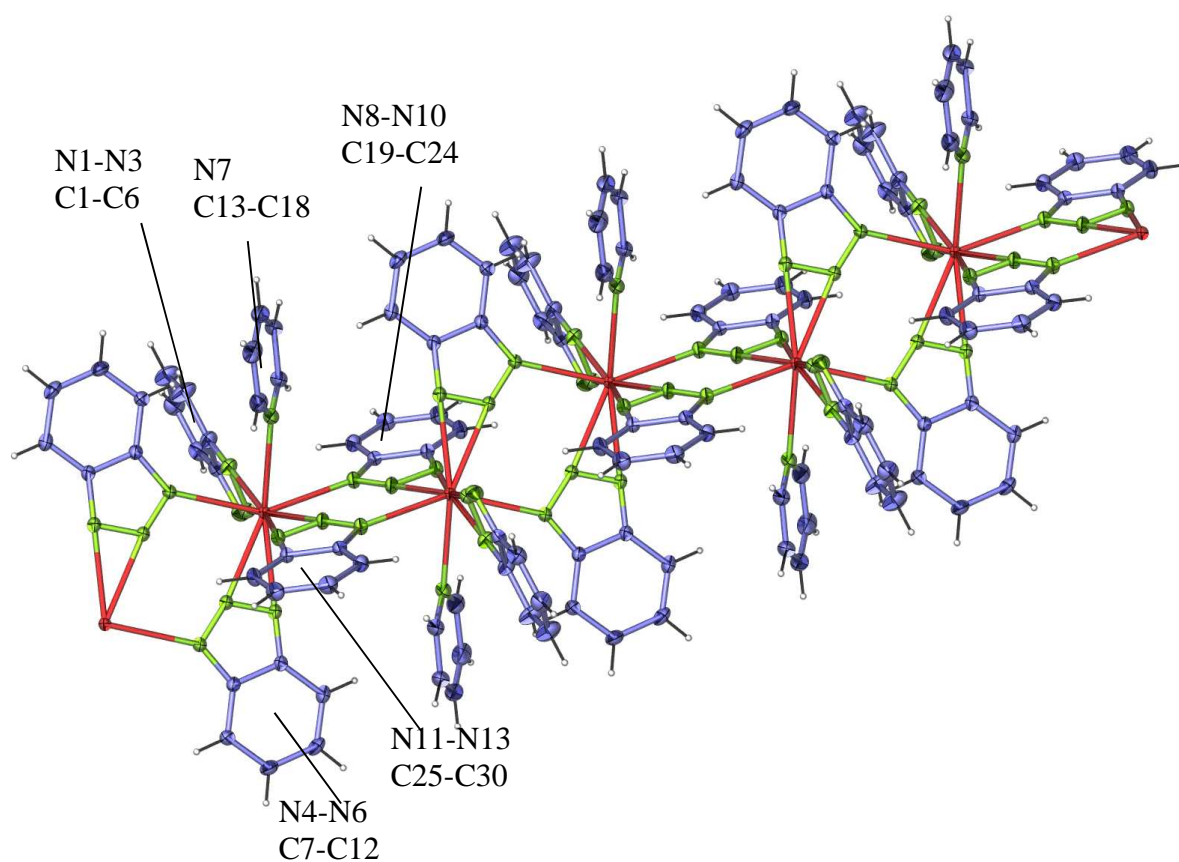
Die Reaktion von 1*H*-Benzotriazol mit Lanthan in Pyridin liefert Einkristalle der Formel  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7). Die Verbindung bildet eindimensionale Stränge mit dreiwertigem Selten-Erd-Element (Abbildung 29). Die Kristallstruktur (7) von Typ IV bildet analog zu Typ (I, II und III) lineare Ketten aus, wobei jedes Lanthan-Atom in diesen Verbindungen von fünf Benzotriazolat-Anionen umgeben ist. Vier von diesen Benzotriazolat-Anionen koordinieren an das Selten-Erd-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Sie verbrücken  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  jeweils über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und mit ihrem dritten Stickstoffatom an ein benachbartes Selten-Erd-Atom, so daß sich eindimensionale Stränge mit dem gleichen Polymer-Grundgerüst bilden. Außer diesen vier Benzotriazolat-Anionen pro Formeleinheit ist zusätzlich für alle vier Koordinationstypen ein weiteres Benzotriazolat-Anion zu finden, das nicht am Aufbau der eindimensionalen Kettenstruktur teilnimmt (siehe Schema 12). Es koordiniert mit einer  $\eta^2$ -Verknüpfung an ein einzelnes La-Atom. Die Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7) unterscheidet sich von Verbindungen des Typs (I, II und III) durch ein zusätzliches an das Metallzentrum koordinierendes Molekül von Pyridin, welches ebenfalls nicht an der Verknüpfung zu einer eindimensionalen Polymerstruktur teilnimmt. Es koordiniert mit einer  $\eta^1$ -Verknüpfung an ein einzelnes La-Atom.



**Abbildung 29:** Mikroskopische Aufnahme (aufgenommen durch die Ampullenwand, Vergrößerung: 20x) von Kristallen der Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7).

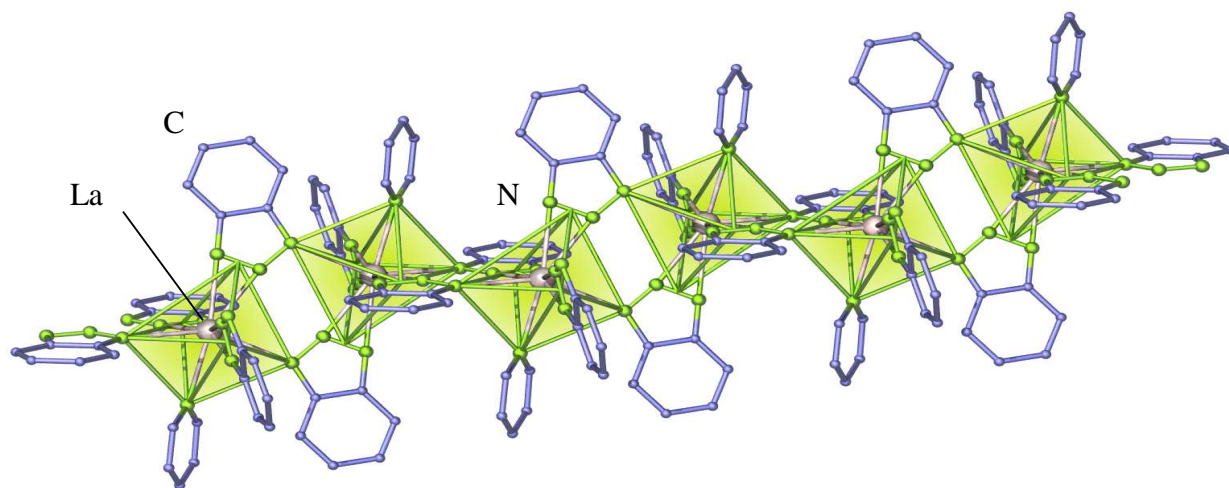


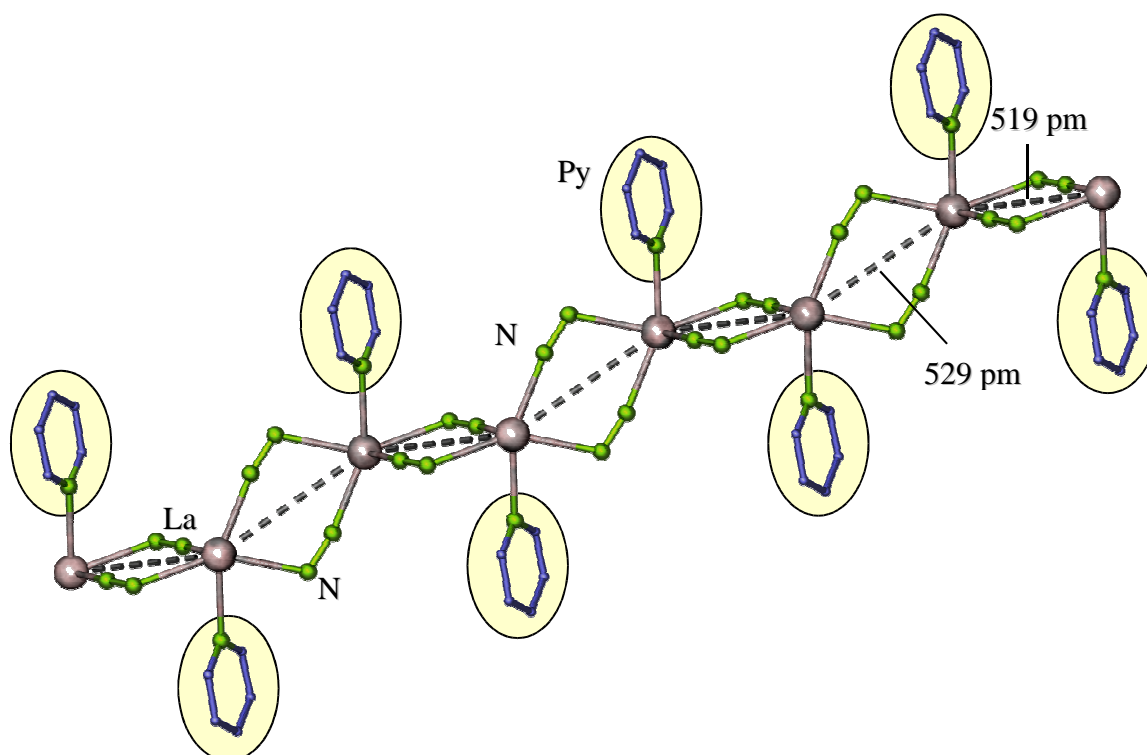
**Schema 12:**  $\mu\text{-}\eta^2;\eta^1$  - und  $\eta^1$  Koordination von Benzotriazolat-Anionen und vom Pyridin-Molekül in der Koordinations-Polymer von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**).



**Abbildung 30:** Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**). Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

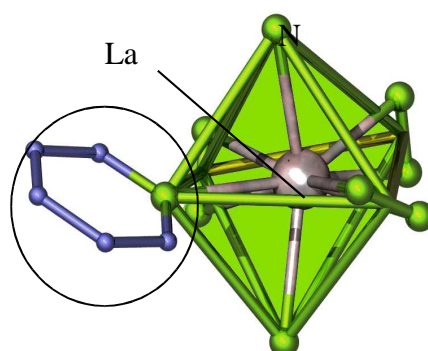
Die  $\eta^1$  Koordination zeigt eine geringfügige Asymmetrie von 5-10 pm in den entsprechenden Ln-N Abständen von (7). Abbildung 30 stellt einen Ausschnitt aus der Kettenstruktur von  ${}_{\infty}^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7) dar.





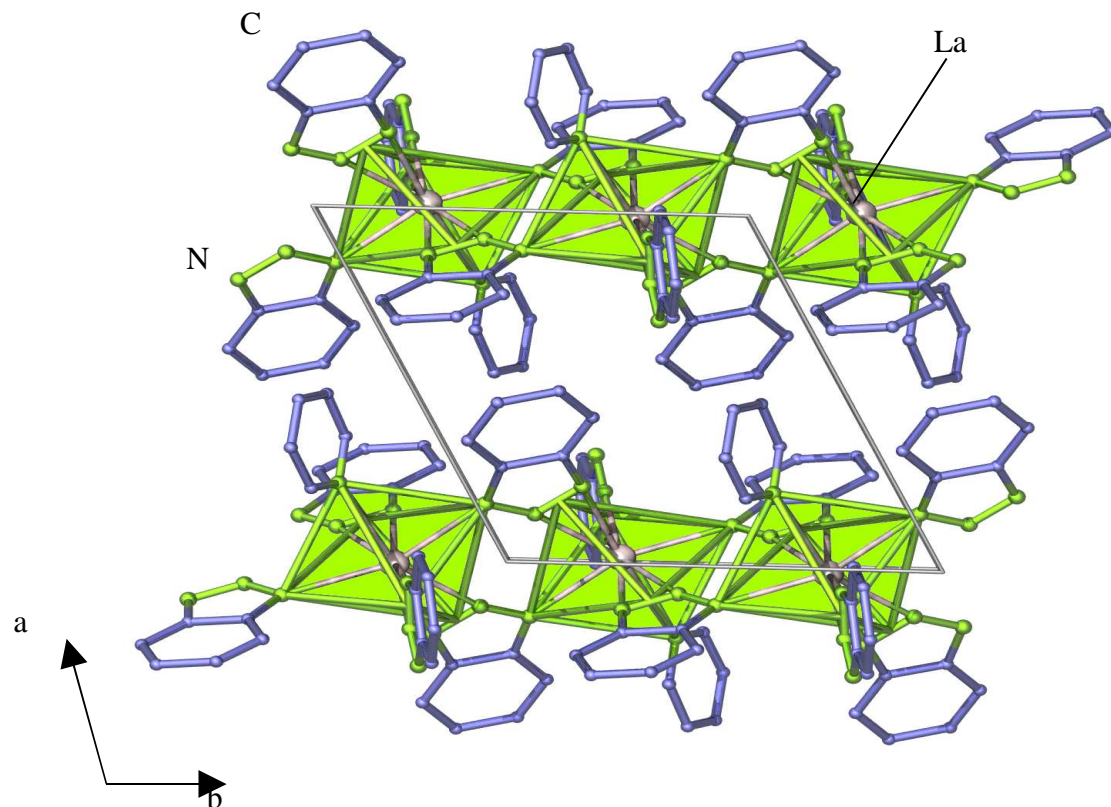
**Abbildung 31:** Ausschnitt aus dem Koordinations-Polymer von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Lanthan(III)-Ionen. Die Koordinationspolyeder sind zu Verdeutlichung eingefärbt. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Oktaeder und repräsentieren keine Bindungen (oben). In der unteren Abbildung zeigt  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) eine stufenartige Kettenstruktur mit alternierenden Pyridin-Molekülen.

In der Verbindung (**7**) ist Lanthan(III) von neun Stickstoffatomen (von fünf Benzotriazolat-Anionen und einem Pyridin-Molekül) koordiniert. Betrachtet man die Anordnung der Liganden, so ergibt sich um Lanthan ein Koordinationspolyeder in Form eines Oktaeders (siehe Abbildung 32). Die SE-N-Abstände in  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) reichen für die Benzotriazolat-Anionen von 255(1) bis 265(1) pm und für die Benzotriazol-Moleküle von 259 bis 264 pm und weisen damit einen ähnliche Atomabstände wie bei der Verbindung  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**), die in folgendem Abschnitt behandelt wird, in welchem die SE-N-Abstände zwischen 254(1) – 268(1) pm liegen.



**Abbildung 32:** Die Darstellung der Koordinationssphäre um das La-Atom in der Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**).  $\text{La}^{\text{III}}$  ist oktaedrisch koordiniert und weist in der Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome auf.

Die kristallographischen Daten von **7** sind in Tabelle 10 enthalten, Tabelle 11 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung. Abbildung 33 zeigt die Kristallstruktur von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) mit Blick entlang [001].



**Abbildung 33:** Die Kristallstruktur von  ${}^{\infty}[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [001].

**Tabelle 10** Kristallographische Daten und Angaben zur den Strukturbestimmung von  ${}^{\infty}[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_{10}\text{La}$ ( <b>7</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 971,7(2) b = 1047,7(1) c = 1273,1(1)
Winkel / °	$\alpha$ = 98,25(3) $\beta$ = 97,47(6) $\gamma$ = 114,4(0)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1142,1(6)
Z	2
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	572,35
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,664
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	19,0
F(000)	564

Meßbereich / °	$3,30 \leq 2 \Theta \leq 59,08$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$
Zahl der gemessenen Reflexe	6294
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	5987; 0,044
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	0,778
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,0290$ ; 5427
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0373$ $wR_2^b = 0,0764$
Max./min. Restelektronendichte / e/pm * $10^6$	+1,159/-1,854

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_0$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;  
<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_0$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].  
 \* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 11:** Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von  $^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7). Standardabweichungen in Klammern.

$^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$ (7)	
Atome	Abstände/ pm
La-N1	265(1)
La-N2 <sup>[b]</sup>	256(2)
La-N3 <sup>[b]</sup>	263(2)
La-N4	267(2)
La-N5	258(1)
La-N6 <sup>[c]</sup>	263(3)
La-N7 <sup>[a]</sup>	251(2)
La-N8	257(2)
La-N10	268(2)
N-C (Bereich)	134(4)-137(4)
N-N (Bereich)	132(3)-136(3)
Nd-Nd <sup>[a]</sup>	519,4(1)

Nd-Nd <sup>[b]</sup>	512,7(1)
Atome	Winkel/°
N1-La-N2 <sup>[b]</sup>	79,9(7)
N2-La-N3 <sup>[b]</sup>	29,8(5)
N2-La-N6 <sup>[c]</sup>	80,3(5)
N4-La-N5	78,4(5)
N7 <sup>[a]</sup> -La-N5	30,8(6)
N7 <sup>[a]</sup> -La-N3	114,4(4)
N8-La-N6 <sup>[c]</sup>	29,6(7)

[a]: Symmetrieoperation I: -x,-y+1,-z.

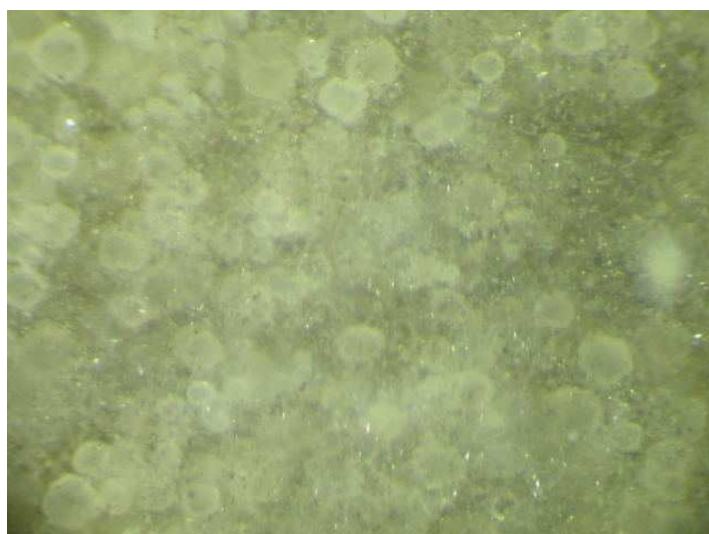
[b]: Symmetrieoperation II: -x,-y,-z+1.

[c]: Symmetrieoperation II: -x,-y+1,-z+1.

#### 4.1.3.5. Kristallstruktur von $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$ (8) (Typ V)

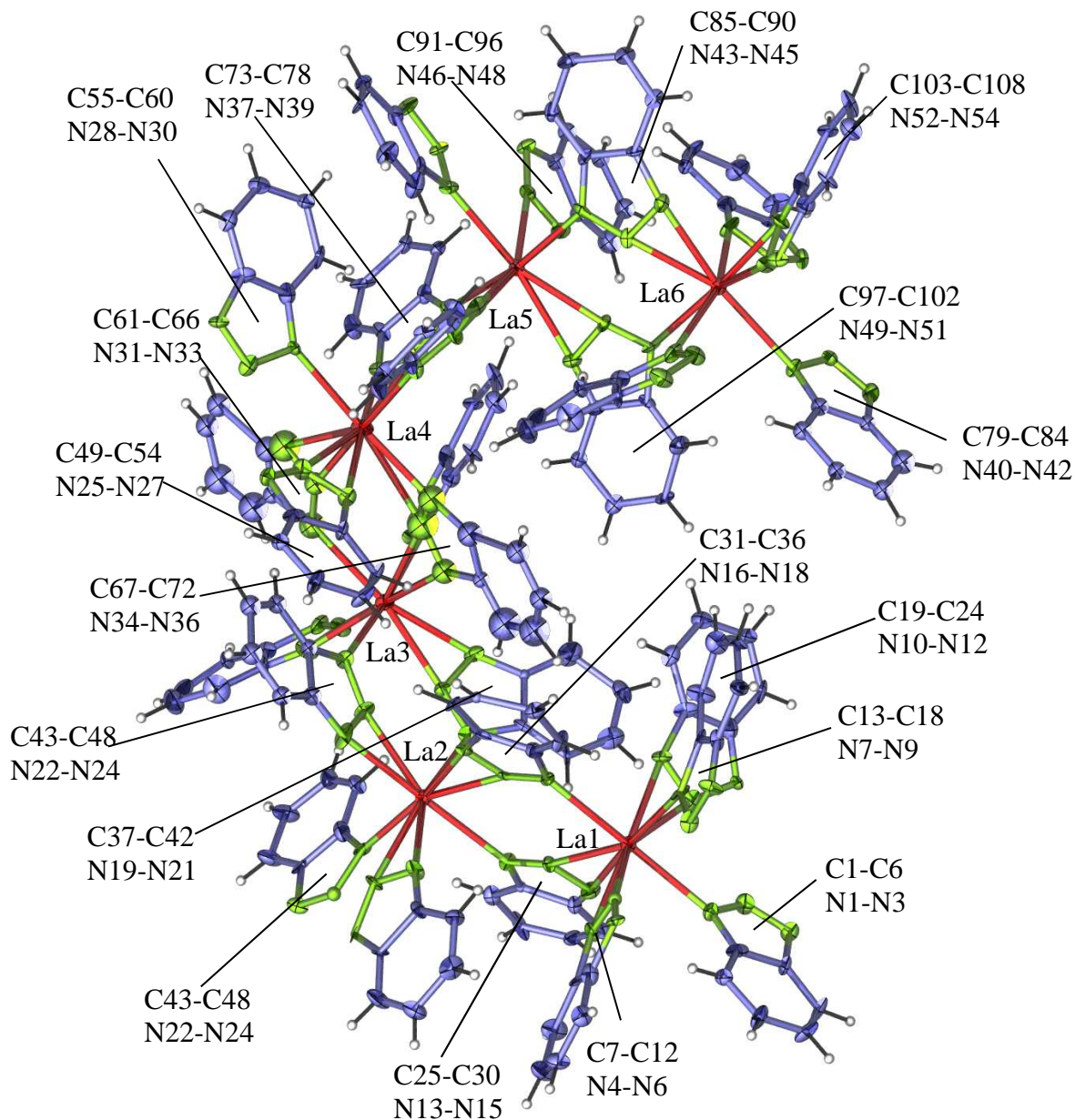
Das Interesse an Synthesen, in denen verschiedene Stickstoff-Liganden miteinander konkurrieren, liegt darin begründet, zu untersuchen, welcher Bindungscharakter bei einer Koordination von den Selten-Erd-Elementen bevorzugt wird. Wie schon bei der Synthese der Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (7) gezeigt wurde, ist es möglich, 1-N-Stickstoff-Liganden (Pyridin) an der Koordinationssphäre des Selten-Erd-Element zu beteiligen. Analog zu den Verbindungen des Typs IV wurde für die Synthese von Typ V 1*H*-Benzotriazol mit Lanthan in Pyrrol eingesetzt. Außerdem könnte man aufgrund der ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls eine polymere Struktur erwarten, in der die La-Metalle mit Benzotriazolat-Anionen eindimensional verbrückt werden, wobei an der Koordinationstelle X (siehe Schema 7) Pyrrol an das Lanthan-Atom koordiniert. Tatsächlich wird jedoch die Ausbildung einer Netzwerkstruktur bevorzugt, in der eine dreidimensionale Verbrückung durch die Benzotriazolat-Anionen beobachtet wird. Die Verbindung (8) bildet eine homoleptische Raumnetz-Struktur mit dreiwertigem Lanthan (Abbildung 35). Dabei liefert die Reaktion Einkristalle der Formel  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (8) (mit  $\text{Btz}^-$  = Benzotriazolat).



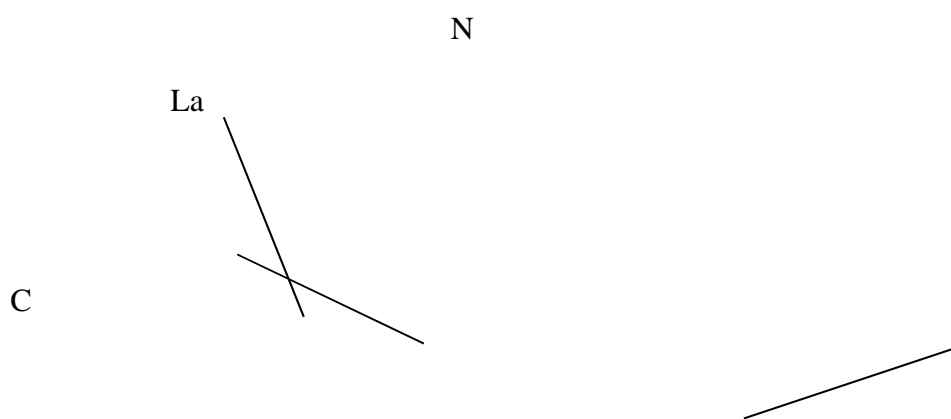


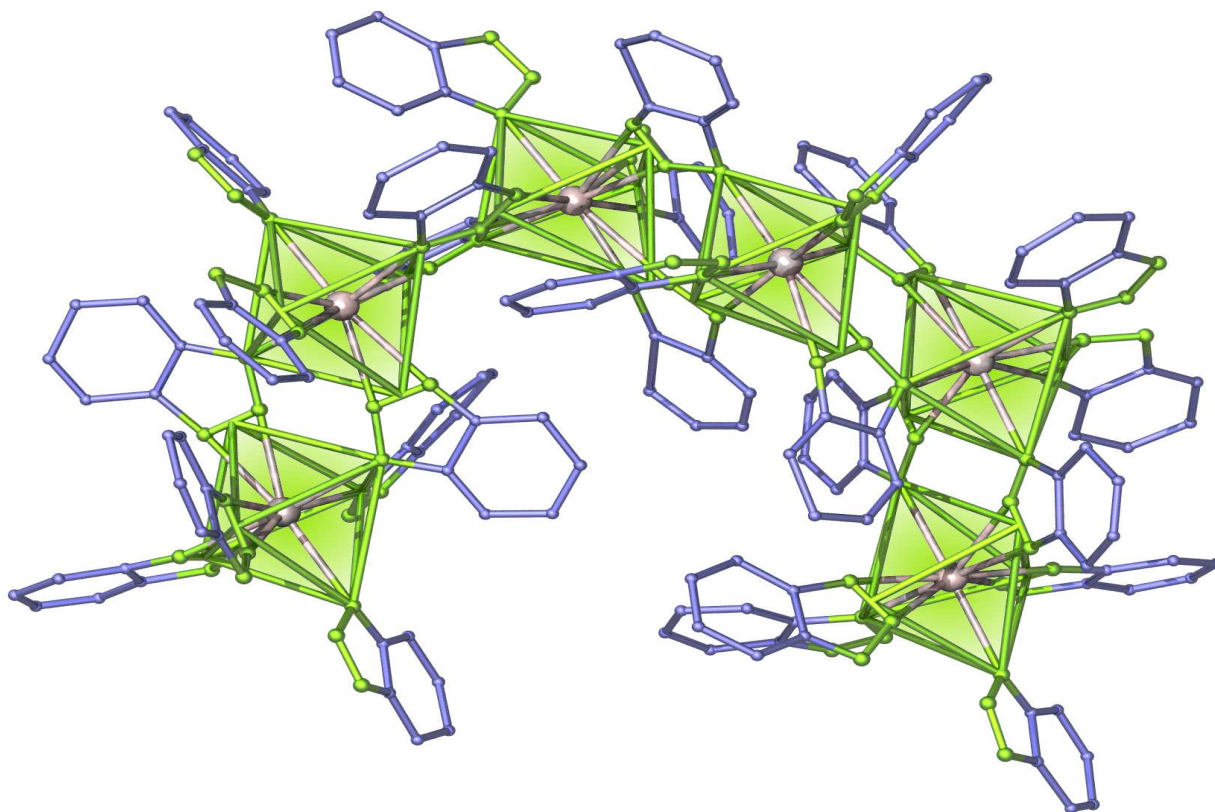
**Abbildung 34:** Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 20x) von Kristallen der Verbindung  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**).

Alle Benzotriazol-Anionen koordinieren an die Lanthan-Atome, die auf sechs kristallographisch unterschiedlichen Lagen sitzen, und dienen dabei als verbrückende Liganden. In der Verbindung (**8**) ist Lanthan(III) von neun Stickstoffatomen aus sechs Benzotriazol-Anionen koordiniert. Betrachtet man die Anordnung der Liganden, so ergeben sich um Lanthan Koordinationspolyeder in Form von verzerrten Oktaedern (siehe Abbildung 36). Alle Benzotriazol-Liganden koordinieren  $\eta^2$  über zwei Stickstoffatome an das Lanthan-Atom und über ein weiteres N-Atom  $\eta^1$  an jeweils ein benachbartes La-Atom, so dass sich in Summe ein Netzwerk bildet (siehe Abbildung 35), was in der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks in Verbindung (**8**) resultiert.



**Abbildung 35:** Ausschnitt aus dem homoleptischen Raumnetz in der Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) mit sechs unterschiedlichen La-Lagen; Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

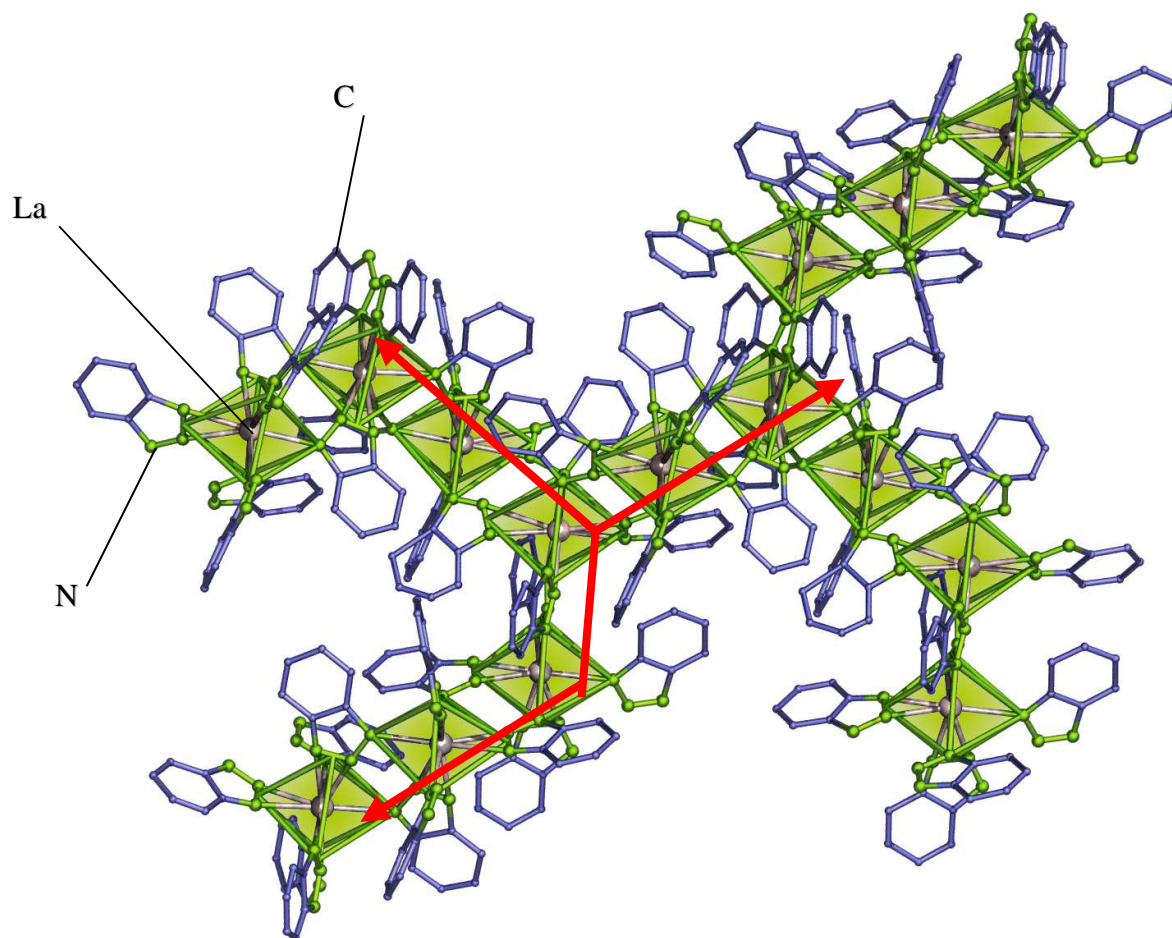




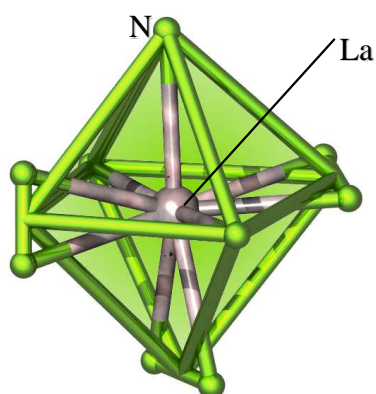
**Abbildung 36:** Ausschnitt aus dem homoleptischen Raumnetz in der Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Lanthan-Atome. Es zeigt sich, daß keine gestreckten Ketten wie in den Typen I-IV mehr vorliegen.

Die SE-N-Abstände in  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) reichen von 254(1) – 268(1) pm und sind vergleichbar mit den für die Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) gefundenen Abständen von 259 bis 264 pm (siehe Abschnitt 4.1.3.4).

Aufgrund der ähnlichen Reaktionsbedingungen würde man wie bei den Verbindungen (**1**) – (**7**) ebenfalls eine polymere Struktur erwarten, in der die La-Atome von Benzotriazolat-Anionen eindimensional verbrückt werden, wobei an der Koordinationstelle X Pyrrol an das La-Atom koordiniert. Entgegen diesem Fall zeigt sich, daß eine freie Koordinationsstelle, wie für die bereits erwähnten eindimensionalen Strukturen beschrieben, bei (**8**) durch ein Benzotriazolat-Anion besetzt ist, welches wiederum verbrückend mit weiteren La-Atomen verbunden ist. Die Verbindung (**8**) bildet somit eine homoleptische Raumnetz-Struktur mit dreiwertigem Lanthan (Abbildung 37).



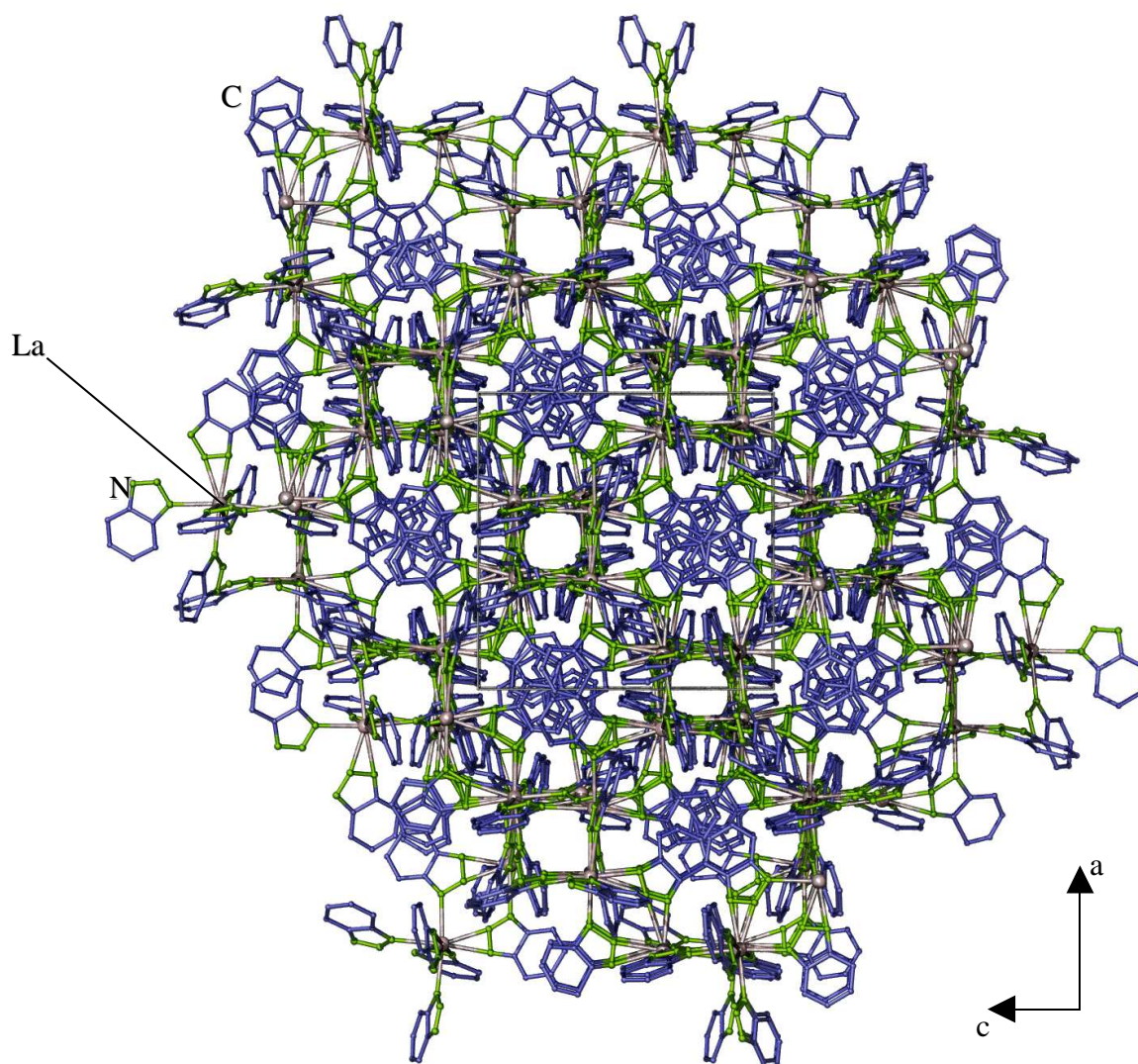
**Abbildung 37:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**). Die Darstellung zeigt die Koordinationspolyeder um die Lanthan-Atome, die zur Verdeutlichung eingefärbt sind. Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen dienen nur zur Verdeutlichung der Oktaeder und repräsentieren keine Bindungen. Die roten Pfeile deuten den netzwerkartigen Aufbau an.



**Abbildung 38:** Die N-Koordinationsphäre um das La-Atom in  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**). Die



Verbindungslinien zwischen N-Atomen in dieser Abbildung dienen zur Verdeutlichung des Koordinationspolyeders um das La-Atom und repräsentieren keine Bindungen.



**Abbildung 39:** Die Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [010].

Die kristallographischen Daten von (**8**) sind in Tabelle 12 enthalten, Tabelle 13 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindungen.

**Tabelle 12** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  ${}^{\infty}\text{La}(\text{Btz})_3$  (**8**) Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_9\text{La}$ ( <b>8</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 1539,3(1) b = 1541,6(1) c = 4575,9(1)
Winkel / °	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	10853(6)
Z	1
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	492,9
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	orthorombisch, $P2_1 2_1 2_1$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,832
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	23,9
F(000)	5826
Meßbereich / °	$4,56 \leq 2\Theta \leq 54$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-52 \leq l \leq 54$
Zahl der gemessenen Reflexe	10361
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	8534; 0,1459
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	0,948
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,0796$ ; 6294
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1587$ $wR_2^b = 0,2237$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+1,858/-1,768

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 13** Ausgewählte Abstände/pm und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**)  
Standardabweichungen in Klammern.

$\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$ ( <b>8</b> )	
Atome	Abstände/ pm
La-N1	263(2)
La-N3 <sup>[a]</sup>	256(2)
La-N4	264(2)
La-N5 <sup>[a]</sup>	257(2)
La-N7	262(2)
La-N8	251(2)
La-N9	255(2)
N-C (Bereich)	136(2)-146(3)
N-N (Bereich)	128(2)-134(2)
La-La <sup>[a]</sup>	524,6(1)
Atome	Winkel/°
N1-La-N5	72,59(4)
N1-La-N8	84,99(5)
N4-La-N8	151,09
N4-La-N5	29,35(5)
N7-La-N5	78,5(6)
N7-Nd-N8	30,07(4)

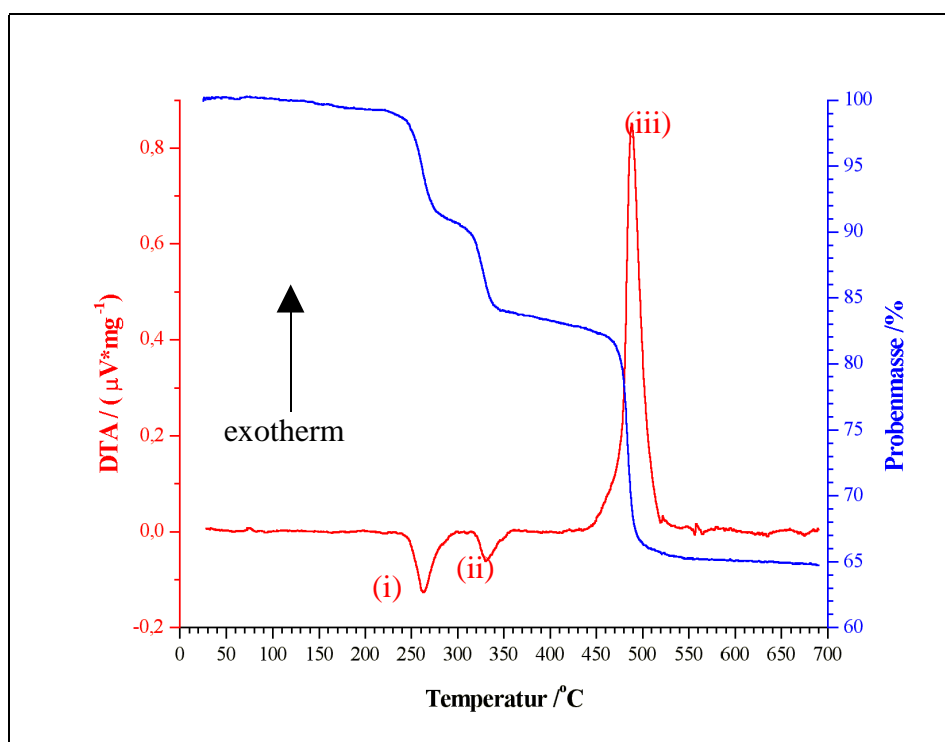
[a]: Symmetrieoperation I:  $x + 1/2, -y + 1/2, -z$ .

#### 4.1.4. Thermische Eigenschaften von $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$ (**1**), $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$ (**3**),



Der thermische Abbau der Verbindungen **(1)**, **(3)** und **(6)** wurden mittels simultaner DTA/TG-Messung untersucht. Auf diese Weise erhält man Informationen im Hinblick auf die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs, Zersetzungsschritte der Produkte und mögliche Phasenverunreinigungen aus der Schmelzreaktion und des verwendeten Liganden. Die Diagramme mit der Auftragung der DTA/TG-Signale gegen die Temperatur von den Selten-Erd-Benzotriazolate **(1)**, **(3)** und **(6)** zeigen eine Anzahl endo- und exothermer Signale, die mit mehrstufigen Massenverlusten verbunden sind und die mit einer Zersetzung des Koordinationspolymers enden.

Die DTA/TG-Analyse von  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  **(1)** wurde anhand 16,1 mg des „Bulkproduktes“ im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min und in einem Ar-Strom von 60 ml/min durchgeführt (siehe Abbildung 40).

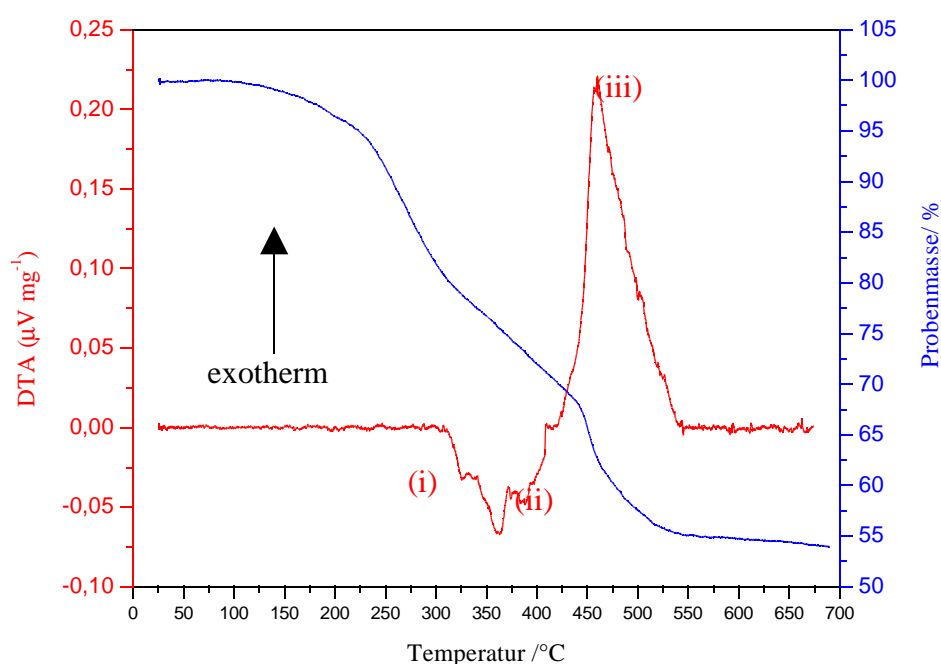


**Abbildung 40:** Simultane DTA/TG-Untersuchung von 16,1 mg  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  **(1)** im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min.



Der thermische Abbau von der Verbindung  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) zeigt zwei endotherme und ein exothermes Signal. Die Verbindung (**1**) setzt koordinierende Benzotriazol-Liganden in zwei endothermen Schritten bei 250 und 320°C (Signale (i) und (ii)) frei, die zusammen einen Massenverlust ergeben, der einem Äquivalent BtzH pro Formeleinheit entspricht (ber. 19%, beobachtet 18%) und damit alle koordinierenden BtzH-Moleküle. Ein starker exothermer Peak (iii) bei 470°C folgt, der auf den Zerfall des homoleptischen Polymers  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3]$  unter  $\text{N}_2$ -Freisetzung hinweist, da die Zersetzung des Triazol-Liganden selbst exotherm ist und zur  $\text{N}_2$ -Abspaltung führt.

Die DTA/TG-Analyse von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) wurde anhand von 18,5 mg des „Bulkproduktes“ im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min und in einem Ar-Strom von 60 ml/min durchgeführt (Abbildung 41).

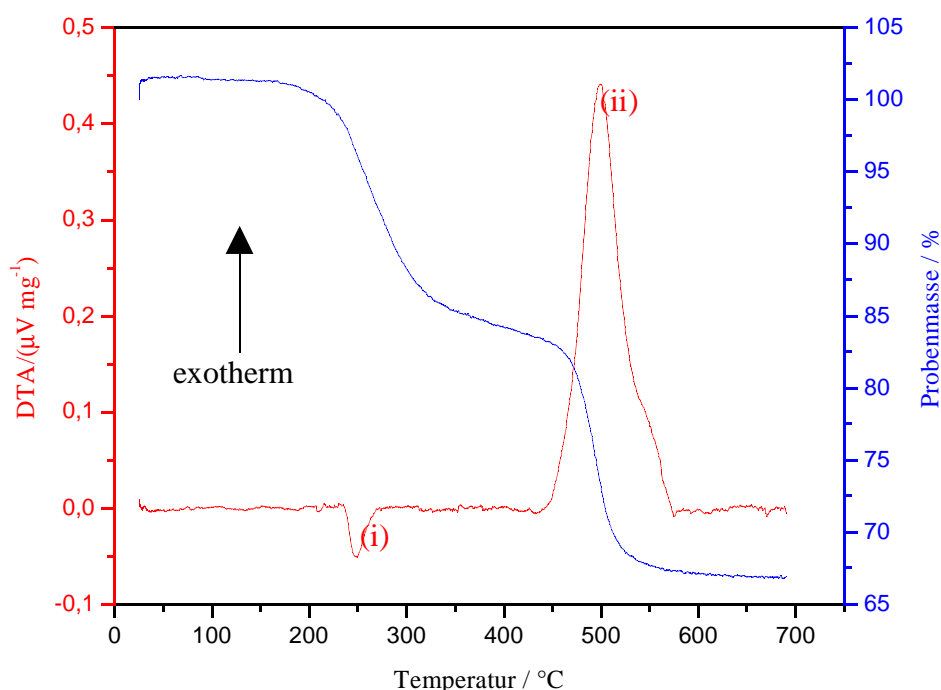


**Abbildung 41:** Simultane DTA/TG-Untersuchung von 18,5 mg  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min.

Wegen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung von  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) und (**1**) können Unterschiede im simultanen DTA/TG beobachtet werden. Auch Verbindung (**3**) zeigt einen mehrstufigen Zerfall mit endo- und exothermen Signalen aber einen schleichenden Massenverlust in drei Stufen. Bei 270°C (Signal (i)) beginnt die Freisetzung

von koordiniertem  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$  (berechnet 17,8%, beobachtet 18 %), bevor das Polymer  $\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3]$  zerfällt ohne ein stabiles Temperaturplateau (310° C: mindestens zwei Stufen, endotherme Signalgruppe (ii); 400°C: exothermer Schritt (iii)). Vor der exothermen Freisetzung von  $\text{N}_2$  werden wiederum aus den koordinierenden Btz-Anionen  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{NH}_3$  gebildet. Ferner können im Massenspektrum  $\text{Ph}(\text{NH}_2)_2$ , seine Zerfallsprodukte und  $\text{NH}_3$  beobachtet werden.

Die DTA/TG-Analyse von  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**) wurde anhand 12 mg des „Bulkproduktes“ im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min und in einem Ar-Strom von 60 ml/min durchgeführt (siehe Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Simultane DTA/TG-Untersuchung von 12 mg  $\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**). Im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min in einem Ar-Strom von 60 ml/min.

$\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  (**6**) zeigt nur zwei thermische Zerfallsschritte. Der erste Schritt bei 240°C (Signal (i)) ist wieder endotherm und kann identifiziert werden mit der Freisetzung von je einem koordiniertem Äquivalent von BtzH und  $\text{NH}_3$  (berechnet 13,8%, beobachtet 15,5%). Das Signal (ii) bei 450°C repräsentiert den Zerfall von  $\infty^1[\text{Ho}(\text{Btz})_3]$  verbunden mit der Freisetzung der gleichen Produkte wie für (**1**) und (**3**) (beobachtet 17 %).

Es kann daher geschlossen werden, daß keines der Koordinationspolymere kongruent schmilzt, daß zusätzlich koordinierte Amin-Liganden in **1** - **6** vor den Amid-Anionen freigesetzt werden und daß die Freisetzung der Amid-Liganden mit einem Zerfall des gesamten Polymers verbunden ist. Für das homoleptische Zwischenprodukt des Abbaus lässt sich die Summenformel  $[\text{SE}(\text{Btz}_3)]$  annehmen, wie im Rahmen dieser Arbeit für  ${}^\infty[\text{La}(\text{Btz}_3)]$  (**8**) einkristallin nachgewiesen, obgleich die thermischen Untersuchungen von (**3**) zeigen, daß es fraglich ist, diese Polymere für alle Selten-Erd-Ionen isolieren zu können.

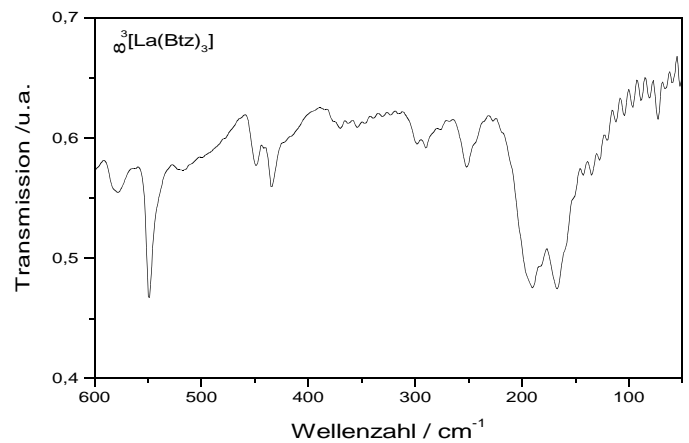
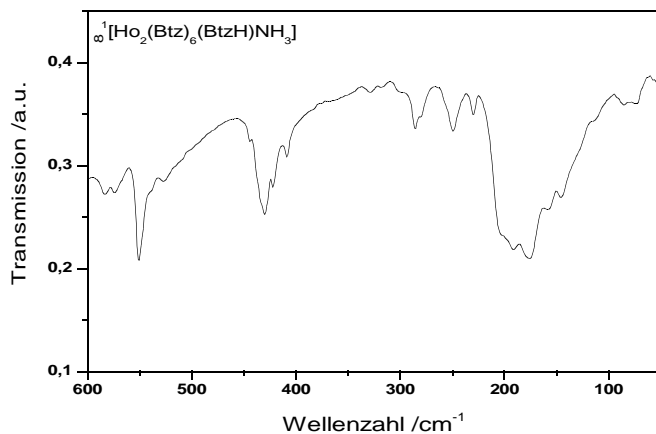
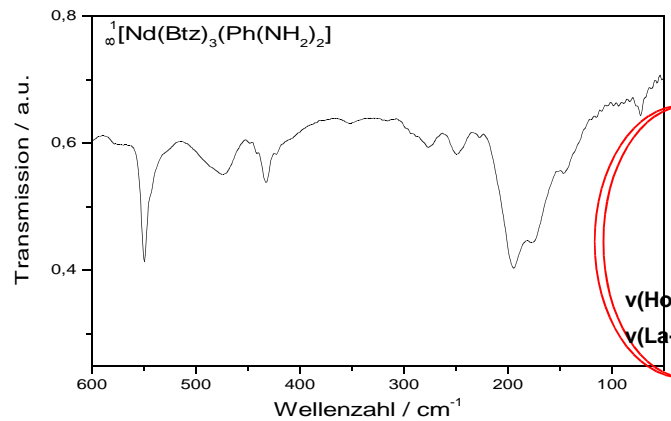
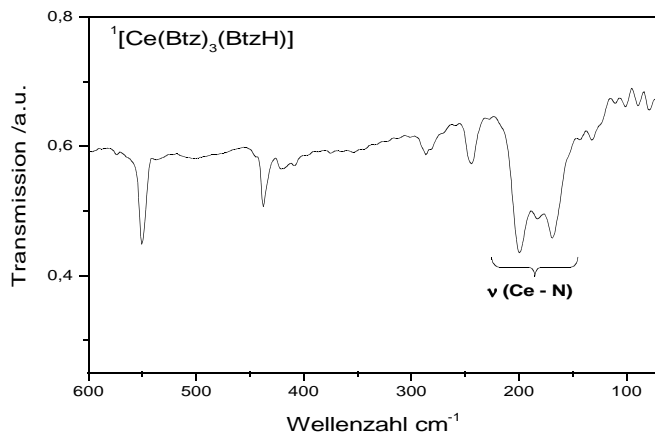
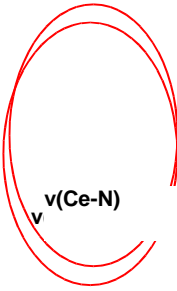
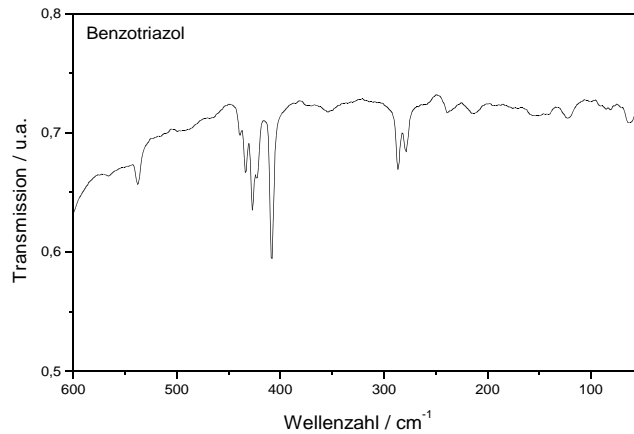
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die beschriebenen Koordinationpolymere hohe thermische Stabilitäten bis zu Temperaturen von 450 °C aufweisen. Interessant ist, dass die exotherme Freisetzung von Stickstoff bei höheren Temperaturen als im freien Liganden erfolgt.

#### 4.1.5. Spektroskopische Untersuchungen

Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse spektroskopisch zu bestätigen, wurden alle acht Verbindungen anhand von MIR-, FIR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Beim Vergleich der FIR- und Raman-Spektren sind deutliche Unterschiede zu reinen Liganden-Spektren zu beobachten. Sowohl im FIR-Spektrum als auch im Raman-Spektrum von Verbindungen (**1**) - (**8**) werden Banden detektiert, die nicht den Liganden-Schwingungen zuzuordnen sind. Diese repräsentieren die SE-N-Streckschwingungen und liegen für  $\{ {}^1_\infty[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})] \text{ (**1**) (FIR: 244, 200, 183, 169; Raman: 123 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{Pr}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})] \text{ (**2**) (FIR: 250, 195, 179, 171; Raman: 120 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)] \text{ (**3**) (FIR: 249, 195, 178, 147, Raman 150, 124 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)] \text{ (**4**) (FIR: 247, 193, 175, 146, Raman: 150 sh, 125 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{Yb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)] \text{ (**5**) (FIR: 254, 214, 173, 144 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)] \text{ (**6**) (FIR: 249, 230, 210, 191, 176, 158, 146, Raman 122 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}] \text{ (**7**) (FIR: 244, 200, 183, 169; Raman: 123 cm}^{-1}\text{); } {}^1_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}] \text{ (**7**) (FIR: 248, 207, 189, 167; Raman: 123 cm}^{-1}\text{); } {}^3_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3] \text{ (**8**) (FIR: 248, 207, 190, 168; Raman: 124 cm}^{-1}\text{)} \}$ . Diese Banden stimmen gut überein mit anderen SE-N-Schwingungsbanden wie bei Selten-Erd-Prophyrinkomplexen [95], Dipyridylamiden [36], Pyridylbenzimidazolaten [36, 39, 41] und Carbazolaten [36, 42, 51] unter Berücksichtigung der Koordinationssphären, der Wertigkeiten und Ionenradien. Die Streckschwingungsmoden, die vom Liganden-Gitter stammen, sind durch breite Banden gekennzeichnet (FIR: 423, 286  $\text{cm}^{-1}$ ).

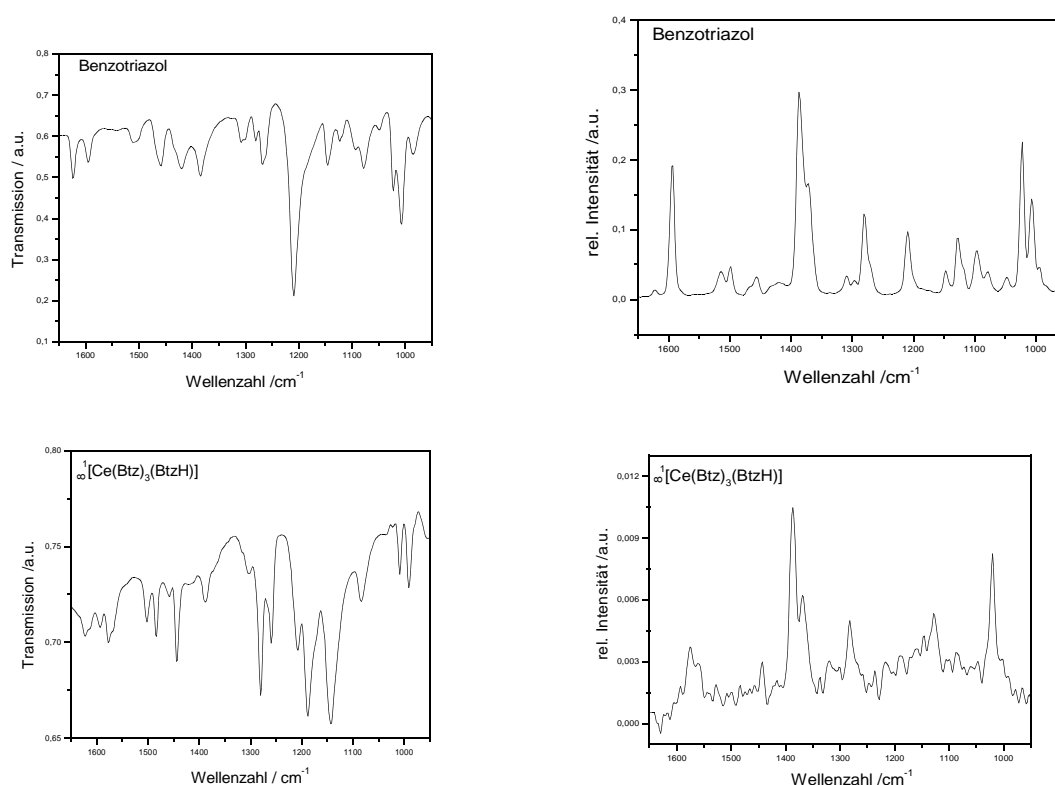
**Tabelle 14:** Auswahl beobachteter FIR- und Raman aktiver Schwingungen der Verbindungen (1), (3), (6) und (7) und des freien Benzotriazol-Ligands

<b>BtzH</b>		$\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$		$\infty^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$		$\infty^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$		$\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$	
FIR	RAMAN	FIR	RAMAN	FIR	RAMAN	FIR	RAMAN	FIR	RAMAN
/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>
538m	538w	551 s		550 m		551 m		551 m	
439w		438 m		433 w		430 m		432 m	
423m		420 w				422 m		415 m	
408vs						409 w		404 w	
286m		286 w		277 w		286 w		289 m	
239w	237w	244 m		249 w		249 w		248 w	
215w		200 s		195 m		230 w		189 m	
		183 m		178 m		210 ssh		207 m	
						191 s			
						176 s			
		169 s				158 m		167 s	
				147 w	150 vssh	146 w			
122m			123 s		124 vs		123 vs	120 s	122 s
100w	105vs	101 w	100 msh				107 vs	117 vs	102 vs



**Abbildung 43:** FIR-Spektren vom Benzotriazol-Ligand (oben) und von den Koordinationpolymeren: Mitte links  $^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) Typ I; Mitte rechts  $^1[\text{Nd}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**3**) Typ II; unten links  $^1[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$  (**6**) Typ III; unten rechts  $^1[\text{La}(\text{Btz})_3(\text{Py})]$  (**7**) Typ IV. Im FIR-Spektrum werden Banden (rote Ellipsen) detektiert, die nicht den Liganden-Schwingungen zuzuordnen sind.

Beispielhaft zeigen die MIR- und Raman-Spektren der Verbindungen des Typs I  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  mit (SE = Ce (**1**), Pr (**2**)) zusätzliche Schwingungsbanden der Benzotriazol-Liganden im Vergleich mit den Spektren des reinen Liganden eine hypsochrome Verschiebung einiger Banden von bis zu zehn Wellenzahlen. Auch in diesen Verbindungen ist dies auf die Koordination an die Selten-Erd-Zentren zurückzuführen (siehe Tabelle 15). Im Bereich  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  liegen intensive Banden, die für vergleichbare Heteroaromaten dokumentiert sind [96, 97]. Die Spektren in der Abbildung 44 zeigen die Aufspaltung einiger Banden in der Verbindung (**1**) (*1H*-Benzotriazol: IR:  $1509, 1457, 1383\text{ cm}^{-1}$ ; Raman:  $1391\text{ cm}^{-1}$ ; (**1**): IR:  $1502, 1483, 1444, 1388\text{ cm}^{-1}$ ; Raman:  $1387, 1362\text{ cm}^{-1}$ ) (siehe Abbildung 44). Für eine detailliertere Bandenzuordnung siehe Tabelle 15. Im Bereich  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  wurde die Aufspaltung der Banden auch in den restlichen Verbindungen (**2**) - (**8**) beobachtet.



**Abbildung 44:** Die MIR- und Raman-Spektren von *1H*-Benzotriazol (oben) und  $\infty^1[\text{Ce}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (**1**) (unten). Im ausgewählten Wellenzahlenbereich  $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  liegen wie erwartet intensive Banden des Heteroaromaten (oben), bzw. aufgrund Koordination der veränderten Symmetrie in (**1**) verschobene Bandenlagen und Aufspaltungen.

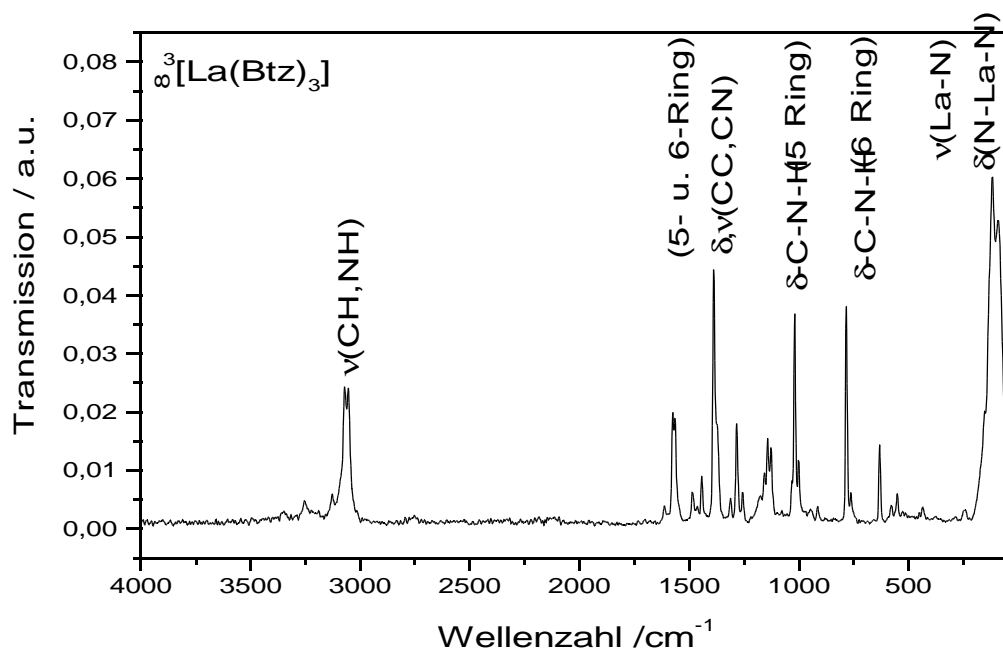
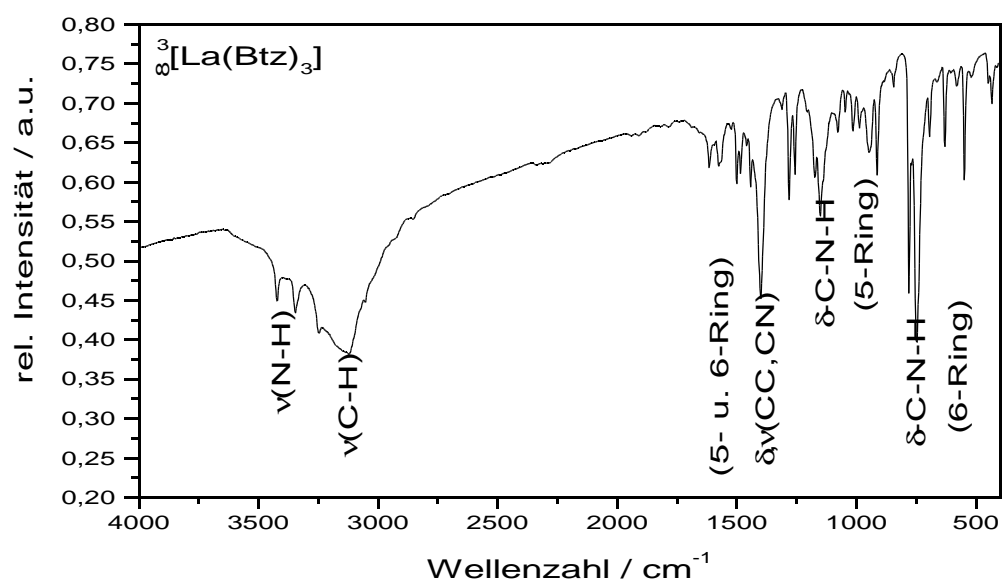
Die MIR- und Raman-Spektren der Verbindungen des Typs (II- IV) zeigen zusätzlich Schwingungsbanden der Benzotriazol-, Diaminobenzol-, Pyridin- und Ammoniakliganden. Im Bereich  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  liegen intensive Banden, die für vergleichbare Heteroaromaten dokumentiert sind [96, 97]. Der Bereich zwischen  $3000$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für C-H-Streckschwingungen. Die  $\nu(\text{N-H})$  Schwingungsbanden der Aminliganden werden ebenfalls beobachtet: Bei Benzotriazol können die Banden bei  $3430$  und  $3422\text{ cm}^{-1}$  in **(1)** und **(2)** zugeordnet werden und befinden sich in dem erwarteten Bereich [96, 97]. Die  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungsbanden von 1,2-Diaminobenzol können bei  $3360$  und  $3339\text{ cm}^{-1}$  in **(3)**,  $3362$  und  $3333\text{ cm}^{-1}$  in **(4)** und  $3342\text{ cm}^{-1}$  in **(5)** zugeordnet werden und die  $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungsbanden von Benzotriazol und  $\text{NH}_3$  in **(6)** befinden sich bei  $3390$  und  $3367\text{ cm}^{-1}$ . Ferner zeigt **(3)** eine breite Bande bei  $1975\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum entsprechend der Lumineszenz  $^4\text{I}_{11} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  für  $\text{Nd}^{\text{III}}$  durch die Frequenz des Nd-YAG-Lasers des IR-/Ramanspektrometers.

Für die Verbindungen **(1)**, **(3)**, **(6)** und **(7)** wurde in der Tabelle 44 der entsprechenden Bandenzuordnung hinterlegt. Abbildung 45 zeigt für das dreidimensionale Raumnetz **(8)** eine ausführliche Bandenzuordnung anhand der MIR- und Raman-Spektren.

**Tabelle 15:** Auswahl beobachteter Schwingungen der Verbindungen (1), (3), (6) und (7) sowie der freie Benzotriazol-Ligand

<b>BtzH</b>		$\infty$ <sup>1</sup> [Ce(Btz) <sub>3</sub> (BtzH)]		$\infty$ <sup>1</sup> [Nd(Btz) <sub>3</sub> (Ph(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )]		$\infty$ <sup>1</sup> [Ho <sub>2</sub> (Btz) <sub>6</sub> (BtzH)NH <sub>3</sub> ]		$\infty$ <sup>1</sup> [La(Btz) <sub>3</sub> Py]	
MIR	RAMAN	MIR	RAMAN	MIR	RAMAN	MIR	RAMAN	MIR	RAMAN
/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>	/cm <sup>-1</sup>
<b>v(CH, NH)</b>									
3420 w		3430 m				3390 m			
			3307 w	3360 m		3367 w			
3342 m		3343 m	3247 s	3339 m		3150 m		3145 m	
3142 m		3260 m							
3075 m	3070 m	3076 m	3078 w	3138 s	3067 m	3073 m	3071 s	3096 m	
<b>1975 vs</b>									
<b>v, δ(CC,CN)</b>									
<b>(5-u. 6-Ring)</b>									
1624 w									
1594 m	1593 m			1593 w		1593 w		1594 w	
		1577 m	1575 w	1576 m	1568 w		1570 m	1572 m	
1509 m	1511 s	1502 m				1502 w			
		1483 m		1484 m		1485 m		1485 m	
1457 m	1453s								
		1444 m		1443 m		1444 m	1443 w	1443 m	
1383 m	1391 m	1388 w	1387 m	1400 s	1386 m	1387 w	1386 s	1391 m	
			1362 s		1367s		1368s		
1307 s	1307 s	1280 s	1283 w	1283 m	1282 w	1285 m	1284 m	1283 m	
1282 m	1280 m								
1263 m		1259 m		1259 m		1261 m		1260 m	
1208 w	1209m	1208 m				1207 s		1212 s	
		1188 s		1181 s		1184 s	1172 w	1178 m	
1147 m	1149 s	1143 s		1150 s		1149 m		1149 m	
1122 s	1125m		1128 w		1127 m	1129 w	1127 m		
<b>δ-C-N-H (5-Ring)</b>									
1089 s		1084 m		1082 m				1080 m	
1078 m	1078 m						1040 w	1037 m	
1024 m	1022 m	991 m	1020 m	1010 w	1020 m	1009 w	1022 s		
1008 w	1007 m			989 w		989 w	1000 w	1004 w	
<b>δ-C-N-H (6-Ring)</b>									
947 m		937 m		942 w				943 s	
907 m		914 s		914 m		915 m		912 w	
844 s				848 w				852 m	
780 m	782 w	781 vs	782 m	781 vs	782 m	782 vs	784 s	781 vs	
743 w		753 vssh		747 vs		744 vs		744vs	



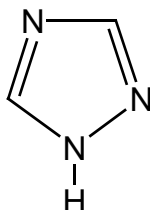


**Abbildung 45:** Die MIR- und Raman-Spektren von  $^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) Im Wellenbereich 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  mit ausführlicher Bandenzuordnung.

### 5.1. Hochtemperatur-Oxidation mit 1,2,4-Triazol

### 5.1.1. Einleitung

Wie der vorangegangene Abschnitt zeigt, eröffnen Synthesemethoden aus der Festkörperchemie, wie die Solvothermal- und Schmelzsynthese, Wege zu der Darstellung von neuen Selten-Erd-Verbindungen mit einer großen Auswahl an N-Heterozyklen [36]. In diesem Abschnitt wird über die bisher gewonnen Erkenntnisse der Umsetzungen von Selten-Erd-Elementen mit 1,2,4-Triazol berichtet.



**Schema 13** : Der aromatische 3-N-Ligand 1,2,4-Triazol ( $1,2,4\text{-TzH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ,  $1,2,4\text{-Tz}^- = \text{Triazol}^{\text{at}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$ ).

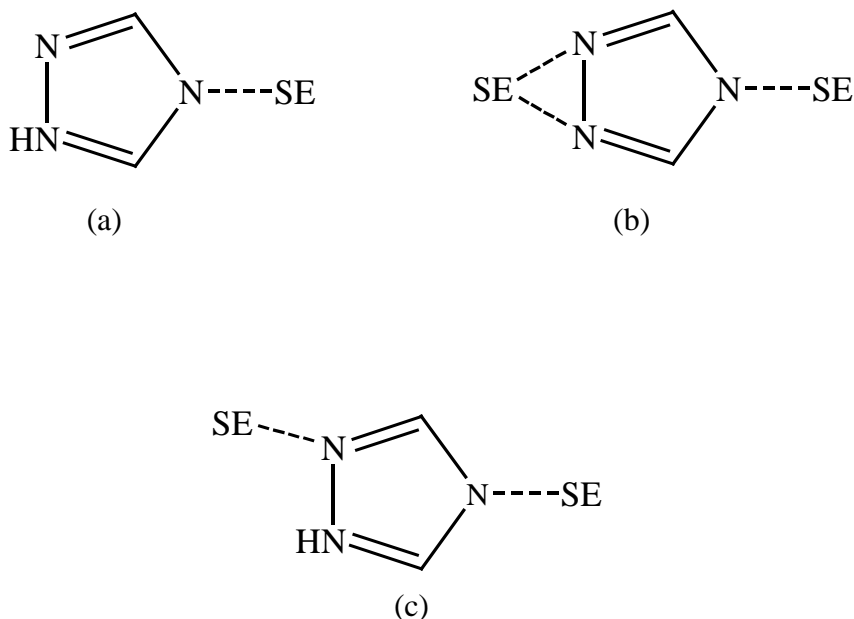
Das 1,2,4-Triazol gehört zu den  $\pi$ -elektronenreichen Heterarenen mit zwei Pyridazin-N-Atomen (Pyridin-ähnlich) und einem Amin-N-Atom (Pyrrol-ähnlich) im planaren Ringgerüst [98]. In der Reihe Pyrrol > Imidazol > Pyrazol > Triazol weisen die beobachteten Änderungen in den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Resonanzen auf eine Abnahme der  $\pi$ -Elektronen-Dichten mit steigender Anzahl von N-Atomen im Ringsystem hin [99]. Der kleinste unsubstituierte aromatische Fünfringheterozyklus mit drei Stickstoffatomen in 1,2,4- oder 1,2,3-Stellung erlaubt Vorder- und Rückseitenkoordination der Metallzentren und wird in der Literatur als Ausgangsmaterial für Sicherheitssprengstoffe und Sicherheitsmunition für technische und militärische Anwendungen erwähnt [100, 101]. 1,2,4-Triazol (Schmelzpunkt:  $121^\circ\text{C}$ ; Siedepunkt:  $260^\circ\text{C}/760\text{ Torr}$  ist amphoter ( $\text{pK}_\text{a} = 2,19$  (als Base) und  $10,26$  (als Säure)) und resistent gegenüber Oxidations- und Reduktionsmitteln [102].

Bei der Reaktion von Selten-Erd-Metallen mit einfachen heterozyklischen aromatischen Amiden, wie z.B. 1,2,4-Triazol, wurden in dieser Arbeit stets Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen erhalten, die höhere Dimensionalitäten aufweisen [50]. Mit 1,2,4-Triazol wurden neben dreidimensional-(Raumnetz) auch zweidimensional-(Schichtstruktur) verknüpfte Amid-Netzwerke der Selten-Erd-Triazolate erhalten.

Mit 1,2,4-Triazol (TzH) wurde die erste homoleptische, dreidimensionale Gerüststruktur eines Selten-Erd-Elementes mit der Formel  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**) synthetisiert und charakterisiert. Diese

Verbindung lässt sich durch ein von der  $\text{ReO}_3$ -Struktur ableitbares Raumnetz mit dreidimensionaler Fehlordnung beschreiben [103]. Dagegen ist das dreidimensionale Raumnetz  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) eine gemischtvalente Verbindung. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) zeigt die Anwesenheit sowohl von  $\text{Eu}^{\text{II}}$  als auch von  $\text{Eu}^{\text{III}}$  [104]. Die Europium-Atome sind sowohl von Triazolat-Anionen als auch von Triazol-Molekülen umgeben. Die Gegenwart von Triazol-Molekülen kann durch die Identifizierung der Streckschwingung  $\nu(\text{N-H})$  bei  $3417\text{ cm}^{-1}$  im MIR-Spektrum nachgewiesen werden. Für die Europium-Verbindung beträgt das gesamte Metall:Ligand-Verhältnis 1:3,5, für die Yb-Verbindung 1:3. Dies spiegelt sich auch im größeren Radius der Eu-Kationen im Vergleich zu den Yb-Kationen wider, genauso wie im gemischtvalenten Charakter von Eu in (**10**). Die Redoxpotentiale für die Reaktion  $\text{SE}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{SE}^{2+}$  von  $E_{\text{Eu(III/II)}} = -0,35$  und  $E_{\text{Yb(III/II)}} = -1,04$  korrespondieren ebenfalls mit dem dreiwertigen Yb in (**9**), während Eu wegen seines weniger negativen Redoxpotentials partiell zweiwertig ist. Von allen anderen Selten-Erd-Triazolaten ist daher zu erwarten, daß sie dreiwertig sind, weil die  $E_{\text{SE(III/II)}}$ -Potentiale der übrigen Seltenerdelemente noch negativer sind als von Eu oder Yb. Ein ähnlicher Zusammenhang wird z.B. für die Selten-Erd-Pyrazolate und -Carbazolate beobachtet [36]. Als erste zweidimensionale 1,2,4-Triazolat-Verbindung mit einer schichtartigen Struktur wurde  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) erhalten. Die Anwesenheit von 1,2,4-Triazol konnte schwingungsspektroskopisch bestätigt werden ( $\nu(\text{N-H})$  bei  $3417\text{ cm}^{-1}$  im MIR-Spektrum). Da das Redoxpotential  $E_{\text{Ho(II/III)}} = -2,8$  deutlich negativ ist, ist auch hier von einer dreiwertigen Verbindung auszugehen. Außerdem könnte man aufgrund des Ionenradius von Holmium (III), der zwischen denen von Yb und Eu liegt, ebenfalls eine Netzwerkstruktur mit dreidimensional verbrückenden Triazolat-Anionen erwarten. Tatsächlich wird jedoch die Ausbildung einer Schichtstruktur gefunden, in der eine zweidimensionale Verbrückung durch die Triazolat-Anionen beobachtet wird. Eine Verknüpfung der Schichten entlang der dritten Raumrichtung wird durch die Absättigung der entsprechenden Koordinationsstelle am Metallkation mit einem Triazol-Molekül verhindert.

In den hier vorgestellten Verbindungen realisiert das 1,2,4-Triazol-Molekül eine  $\eta^1$ -Verknüpfung, die auch in den Verbindungen (**11**) und (**12**) zu finden sind. Weiterhin verwirklicht das 1,2,4-Triazolat-Anion eine  $\mu\text{-}\eta^2;\eta^1$ - und  $\mu\text{-}\eta^1;\eta^1$ -Verknüpfung, die für die hohe Dimensionalität verantwortlich ist (siehe Schema 11). Insgesamt wurden drei unterschiedliche Koordinationsmodi in den hergestellten Verbindungen beobachtet (siehe Schema 14).



**Schema 14:** Schematische Darstellung der beobachteten Koordinations-Modi in den Verbindungen  $^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**),  $^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) und  $^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**). Das 1,2,4-Triazol-Anion und das 1,2,4-Triazol-Molekül verwirklichen eine  $\eta^1$ ,  $\mu$ - $\eta^2$ ;  $\eta^1$  und  $\mu$ - $\eta^1$ ;  $\eta^1$  Koordination in den zwei- und dreidimensionalen Netzwerkstrukturen.

### 5.1.2. Experimentelles

Die befüllte Ampulle wird in einen Röhrenofen gestellt, welcher über eine Computersteuerung zentralregulierbar ist. Durch Einstellen eines Temperaturprogramms wird die Temperatur im Ofen über mehrere Stunden erhöht, gesenkt oder gehalten.

$^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**):

Yb (0,5 mmol = 87 mg) und 1,2,4-Triazol (1,2,4-TzH,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{NH}$ ; 1,5 mmol = 104 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 120°C und in weiteren 210 h auf 190°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 160 h auf 110°C und in weiteren 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab transparente, orange Kristalle von  $^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**) neben unreaktiertem Yb-Metall, Hg und 1,2,4-Triazol. Die Kristalle von  $^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> N<sub>9</sub> Yb<sub>1</sub>, M = 377,2 g/mol<sup>-1</sup> (C 21,4 (19,1 berechnet), H 1,8 (1,6), N 37,6 (33,4)) %

**MIR (KBr):** (3130m, 3120m sh, 3035w, 2967w, 2865m, 1544w, 1484s, 1379m, 1272vs, 1257m, 1180m, 1147s, 1058m, 981vs, 955m, 885m, 681s, 649m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (540w, 431w, 187w, 156m, 151m sh, 114w, 93m, 71w) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 79,4 %

<sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**10**):

Eu (0,5 mmol = 76 mg) und 1,2,4-Triazol (1,2,4-TzH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 104 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 120°C und in weiteren 210 h auf 190°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 160 h auf 110°C und in weiteren 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab helle, transparente, orange Kristalle von <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**10**) neben unreaktiertem Eu-Metall, Hg und 1,2,4-Triazol. Die Kristalle von <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>14</sub> H<sub>16</sub> N<sub>21</sub> Eu<sub>2</sub>, M = 782,4 g/mol<sup>-1</sup> (C 21,7 (21,47 berechnet), H 2,3 (2,05), N 37,7 (37,58)) %

**MIR (KBr):** (3417m, 3137s, 3052s, 2973w, 2860w, 1536w, 1485vs, 1400s, 1269s, 1250s, 1158s, 1062m, 1019m, 983m, 973m, 875m sh, 870s, 677s, 652m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (542w, 420vw, 352w, 316w, 210m sh, 188m, 147m, 102m, 73w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3164w, 3127s, 1491m, 1377s, 1270s, 1254vs, 1159s, 1062m, 1011w, 979w, 172s, 152s, 117vs) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 97,4 %

<sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**11**):

Ho (0,5 mmol = 82,5 mg) und 1,2,4-Triazol (1,2,4-TzH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 104 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 120°C und in weiteren 210 h auf 190°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 160 h auf 110°C und in weiteren 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab rosafarbene Kristalle von <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] neben unreaktiertem Ho-Metall, Hg und 1,2,4-Triazol. Die Kristalle von <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>10</sub> H<sub>10</sub> N<sub>15</sub> Ho<sub>1</sub>, M = 505,2 g/mol (C 27,14 (27,55 berechnet), H 2,78 (2,79), N 47,01 (47,3)) %

**MIR (KBr):** (3420m, 3130m, 2865s, 1766m, 1485vs, 1379m, 1272vs, 1250s, 1180m, 1146m, 1058m, 980vs, 885m, 681w, 649m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (543m, 419s, 248w, 175s, 152w, 93w, 70s, 54s) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3127m, 1484s, 1376s, 1257m, 1146s, 1060s) cm<sup>-1</sup>

**Ausbeute:** 86,6 %

### 1,2,4-Triazol:

**MIR (KBr):** (3129m, 3120m sh, 3034m, 2968m, 2929m, 2867m, 2772s, 2735s, 2696s, 2654s, 2551s, 2354m, 1884m, 1833m, 1765w, 1636s, 1575s, 1545s, 1531m, 1484vs, 1380w, 1362s, 1331s, 1302s, 1272vs, 1257msh, 1180m, 1147w, 1057m, 981vs, 955m, 927m, 885vs, 681vs, 649m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (155m, 149s, 115m, 94m, 65m) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3127vs, 2771s, 1481m, 1377m, 1301s, 1258vs, 1182m, 1146vs, 1062m, 979s, 156m, 118vs, 77m) cm<sup>-1</sup>

Vor der Datensammlung wurden vier Kristalle von <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Yb(Tz)<sub>3</sub>] (**9**), fünf Kristalle von <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**10**) und fünf Kristalle von <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**11**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Nach der Auswahl eines geeigneten Einkristalls wurde eine Datensammlung bei 170 K durchgeführt.

Die Strukturmodelle wurden mittels direkter Methoden erhalten [74], und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert

[75]. Die an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomlagen in den Verbindungen (9), (10) und (11) konnten aufgrund der zu geringen Restelektronendichte nicht der Differenzfourierkarte entnommen werden. Sie wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Stickstoff- und Kohlenstoffatome entsprachen.

$^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (9) kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , erstaunlicherweise, da der 1,2,4-Triazol-Ligand die kubische Symmetrie nicht erfüllen kann. Dabei führt eine Fehlordnung der Liganden, die dadurch scheinbar vier verschiedene, überlappende Orientierungen im Kristallgitter einnehmen können, zu einer kubischen Symmetrie. Die Korrektheit von Metrik und Symmetrie lassen sich pulverdiffraktometrisch bestätigen. Bei der Strukturlösung hatte eine Lösung als Zwillingsproblem versagt, da sich keine Zwillingsmatrix finden lässt, welche eine eindeutige Aussage über die aufeinander abgebildeten Orientierungsmöglichkeiten erlaubt, da die Restelektronendichtepeaks der Ligandatome der anderen Orientierungen stets erhalten bleiben. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Fehlordnung der 1,2,4-Triazol-Liganden in alle drei Raumrichtungen. Tatsächlich zeigen sich bei genügend langer Belichtungszeit diffuse Streuanteile genau auf den Netzebenen in allen drei Dimensionen mit gleicher Intensität. Es ist zu beachten, dass ein 1,2,4-Triazol-Molekül jeweils nur eine bestimmte Orientierung einnehmen kann, während sich im Streubild ein gemittelttes Bild präsentiert.

$^3[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (10) kristallisiert in der Raumgruppe  $Fdd2$ . Da die Kristalle eine systematische Verzwillingung aufwiesen, wurde zunächst von der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  und einer zusätzlichen tetragonalen Pseudosymmetrie, die die Raumgruppe  $I41/acd$  vorspiegelt ausgegangen. Jedoch ergab die Anwendung welcher Zwillingsmatrix die Raumgruppe  $Fdd2$ , welche eine maximale, nicht-isomorphe Obergruppe von  $Cc$  im orthorhombischen Kristallsystem unter Vergrößerung der Elementarzelle gemäß (100 010 102):  $Fdd2$  darstellt.

$^2[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (11) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Indizierung des vermessenen reziproken Gitters des Kristalls von (11) mit Hilfe des Programms RECIPE ergab eine monokline Zelle ( $a = 910,5(2)$  pm,  $b = 1010,8(5)$  pm,  $c = 2276,6(5)$  pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.9^\circ(4)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ). Der untersuchte Kristall von  $^2[\text{Ho}_1(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  bestand aus zwei verschiedenen Individuen, deren reziproke Gitterkonstanten über das Symmetrieelement einer 2-zähligen Drehachse und die Gleichungen:

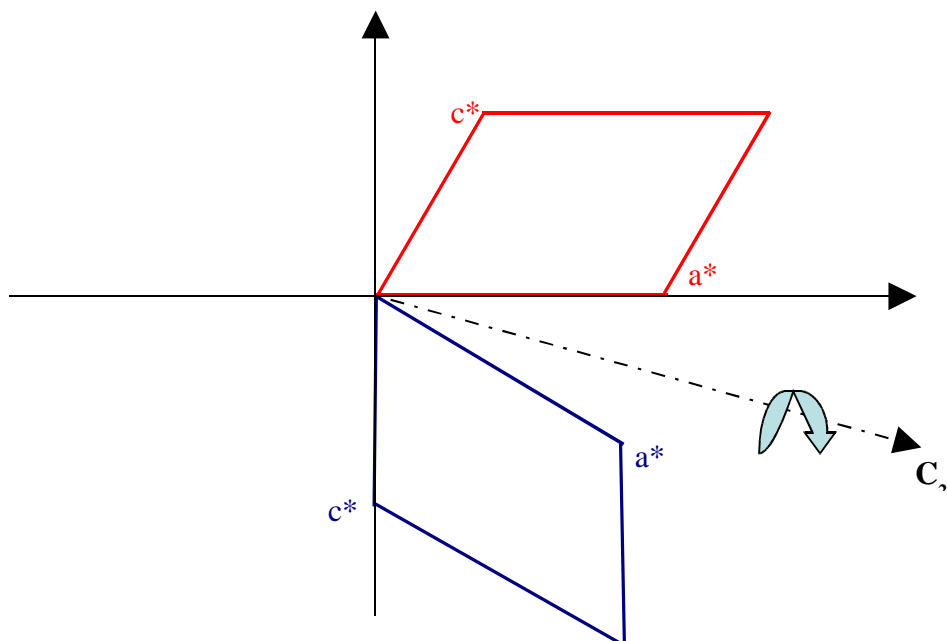
$$a^* = a^* - 0,7c^*$$

$$b^* = -b^*$$

$$c^* = -c^*$$

in Zusammenhang stehen (Schema 15). Die Transformationsmatrix zwischen den Orientierungsmatrices beider Individuen lautet damit:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -0,7 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



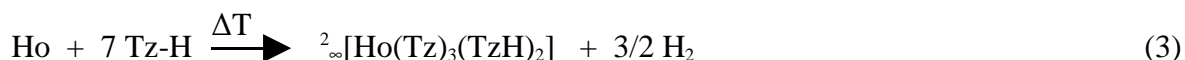
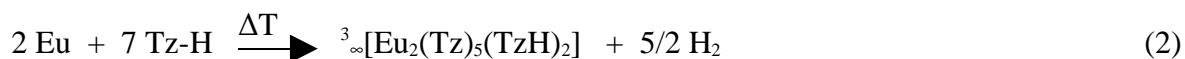
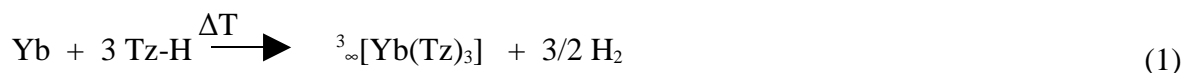
**Schema 15:** Schematische Darstellung der über eine  $C_2$ -Achse in Beziehung stehenden reziproken Elementarzellen der beiden verschiedenen Individuen im reziproken Raum. Blick entlang  $b^*$  des ersten Individuums (rot).

Mit Hilfe des Programms TWIN wurden die Reflexüberlappungen der zwei Individuen, die in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, getrennt.

### 5.1.3 Ergebnisse und Diskussion



Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit 1,2,4-Triazol kann zu zwei unterschiedlichen Typen von dreidimensionalen Netzwerken und zu einer zweidimensionalen Struktur der Selten-Erd-Triazolat-Verbindungen führen. Die Reaktion mit Yb liefert die erste homoleptische, dreidimensionale Gerüststruktur der Formel  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  **(9)** (Gleichung (1)) [96]. Die Reaktion von 1,2,4-Triazol mit Europium führt zu einer Verbindung, deren strukturelles Merkmal ein dreidimensionales Netzwerk mit der Formel  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  **(10)** ist. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften einer gemischtvalenten Verbindung von  $\text{Eu}^{\text{II/III}}$  (Gleichung 2). Die Umsetzung von Holmium mit 1,2,4-Triazol führt zur ersten zweidimensionalen Schichtstruktur der Formel  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  **(11)** (Gleichung 3).



Bei der Verwendung des 1,2,4-Triazol-Liganden, der drei N-Atome in einem Ring enthält, ermöglicht die rückseitige Koordination des Liganden die Bildung von netzwerkartigen Strukturen. Die Synthese wird begünstigt durch die hohe Reaktivität der Selten-Erd-Metalle, und der N-H-Acidität des 1,2,4-Triazol-Liganden.

Die Netzwerk-Verbindungen **(9)**, **(10)** und **(11)** weisen eine vollständige Stickstoffkoordination um die Selten-Erd-Atomen auf, wobei die Koordinationssphäre der 4f-Ionen aus Stickstoffatomen von Amido- sowie von Aminogruppen besteht.

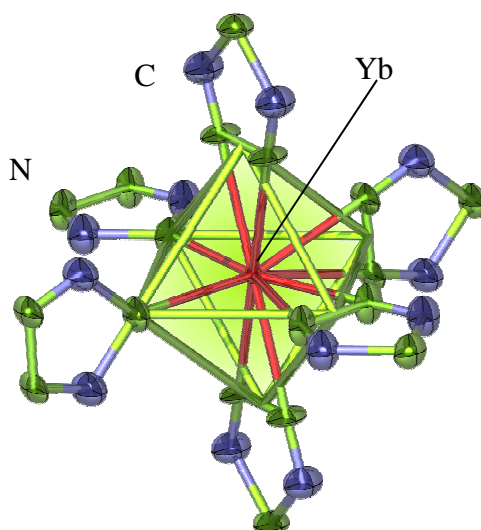
Alle drei Verbindungen wurden IR/Raman-spektroskopisch untersucht. Bei der Verbindung **(9)** wurde weiterhin eine DTA/TG-Analyse durchgeführt, um die Zersetzung des eingesetzten Liganden und das thermische Verhalten des Produkts zu untersuchen. Im Fall der gemischtvalenten Verbindung **(10)** wurden magnetische Messungen durchgeführt, was die Anwesenheit sowohl von  $\text{Eu}^{\text{II}}$  als auch von  $\text{Eu}^{\text{III}}$  bestätigt.

#### 5.1.3.1 Kristallstruktur von $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ **(9)**

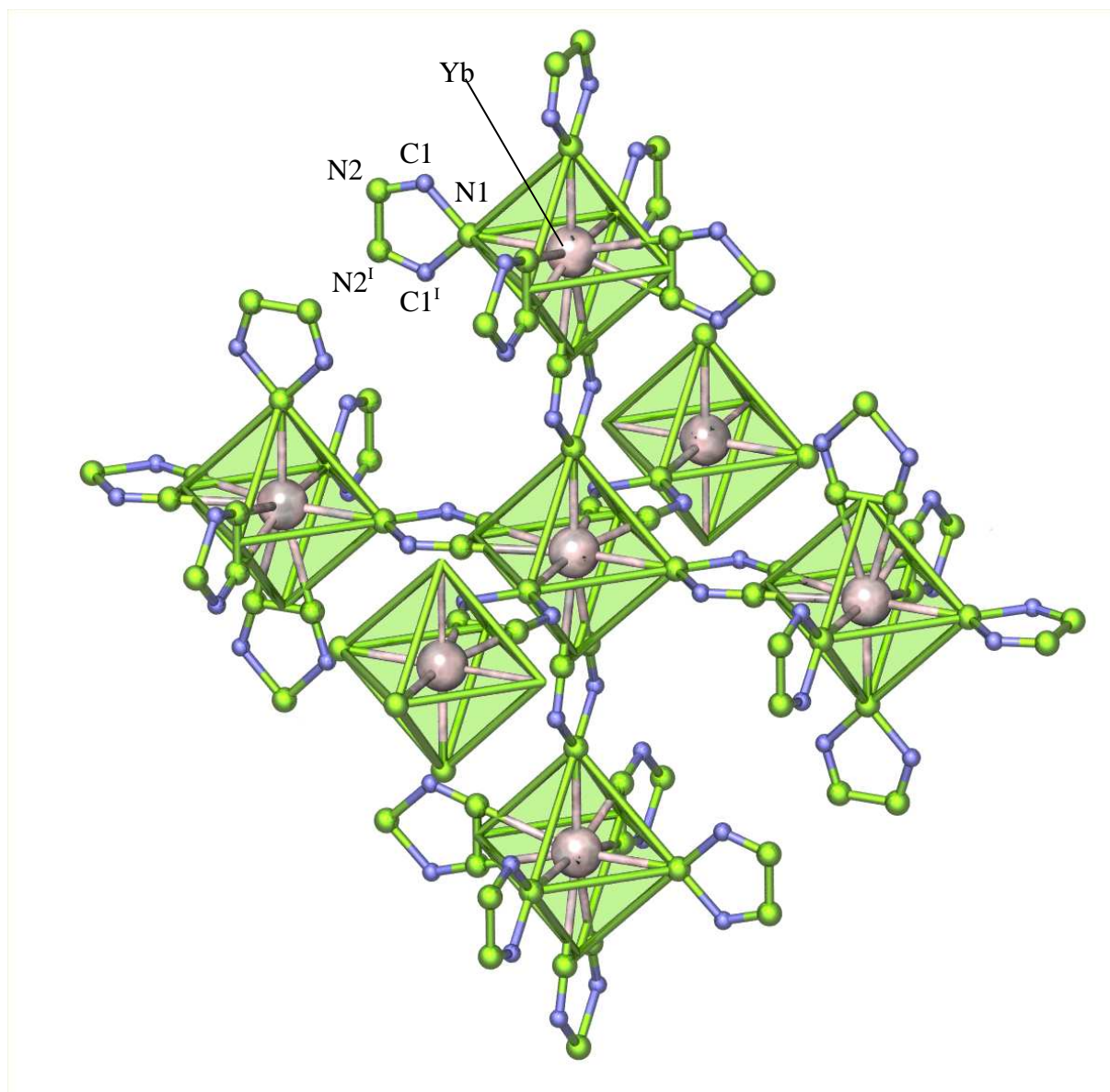
Die Anzahl und die Position der Stickstoffatome im aromatischen Fünfring des 1,2,4-Triazols (TzH) erlaubt Vorder- und Rückseiten-Koordination, so dass eine Verbindung der Formel  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  entsteht. Die Verbindung ist homoleptisch und stellt das erste unsubstituierte Triazolat (Triazolat-Anion =  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ ,  $\text{Tz}^-$ ) eines Selten-Erd-Elementes dar.

Die Triazolat-Anionen koordinieren an das Ytterbium-Atom und dienen dabei als verbrückende Liganden. Dabei koordinieren drei Triazolat-Liganden  $\eta^2$  über zwei Stickstoffatome an das Metall-Atom und über ein weiteres N-Atom  $\eta^1$  an ein benachbartes Yb-Atom, so dass sich ein Netzwerk bildet (siehe Abbildung 47). Das Koordinationspolyeder um Eu ist ein verzerrtes Oktaeder mit einer K.Z. von neun. Der in dieser Verbindung realisierte Koordinationsmodus wird zum Beispiel auch für 1,2,3-Triazole beobachtet, wobei das Triazolat-Anion drei (benachbarte) Stickstoffatome zur Verfügung stellen kann, wie im folgenden Abschnitt 6.1.3.1 für die Verbindung (12) beschrieben.

$^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  nimmt den  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyp ein, in dem  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder über gemeinsame Ecken nach allen drei Richtungen des Raumes mit anderen  $\text{ReO}_6$ -Oktaedern verknüpft sind [105]. In der Verbindung (9) liegt eine pseudooktaedrische Umgebung aus Stickstoffatomen um das Metallzentrum vor. Zählt man ein Liganden-Molekül unabhängig von seinem Koordinationsmodus als eine Oktaederecke, entsteht ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder wie im  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyp. Die Triazolat-Anionen fungieren als Spacer zwischen den Oktaedern. Abbildung. 47 veranschaulicht die Koordination und die Kristallstruktur von (9).



**Abbildung 46:** Die Koodinationssphäre der Yb-Atom in  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (9). Die Verbindungslinien zwischen N-Atomen in dieser Abbildung repräsentieren keine Bindungen.



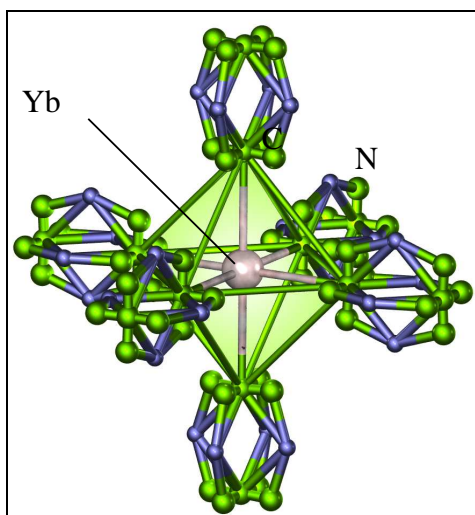
**Abbildung 47:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ , ( $\text{Tz}^- = 1,2,4\text{-Triazolat-Anion, } \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3^-$ ). Das dreidimensionale Gerüst nimmt die  $\text{ReO}_3$ -Struktur ein, die Triazolat-Liganden dienen als Spacer,  $\text{Yb}^{\text{III}}$  zeigt eine Koordinationszahl von neun. Alle N-Atome sind koordinierend und verbrückend.

Die Yb-N-Abstände betragen zwischen 235(2)-241(2) pm und liegen somit deutlich unterhalb anderer bekannter  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -Amide, wie z.B. in der Verbindung  $[\text{Yb}(\text{Dipyridylamid})_3]_2$ , in den entsprechenden Abständen von 246,2(5) bis 256,9(2) pm gefunden werden. Die im Rahmen

dieser Arbeit synthetisierte Verbindung  ${}^{\infty}[\text{Yb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**5**) zeigt ebenfalls im Vergleich zu (**9**) längere Yb-N-Abstände von 248(1) bis 262(1) pm für die Benzotriazolat-Anionen und 251(1) bis 265(2) pm für die 1,2-Diaminobenzol-Moleküle.

In der Verbindung (**9**) ist Ytterbium dreiwertig, da man aufgrund der Abwesenheit von N-H-Schwingungsbanden in den IR/Raman-Spektren (siehe Abbildung 71) von einer vollständigen Deprotonierung des Liganden ausgehen kann. Außerdem sprechen die deutlich verkürzten Yb-N-Abstände nur für ein dreiwertiges Kation.

Weiterhin zeigt die Verbindung  ${}^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  interessante kristallographische Eigenschaften.  ${}^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , ohne dass der Triazolat-Ligand die kubische Symmetrie erfüllen kann. Dabei führt eine Fehlordnung der Liganden, die dadurch vier verschiedene Orientierungen im Kristallgitter einnehmen können, zu einer kubischen Symmetrie (Abbildung 48).



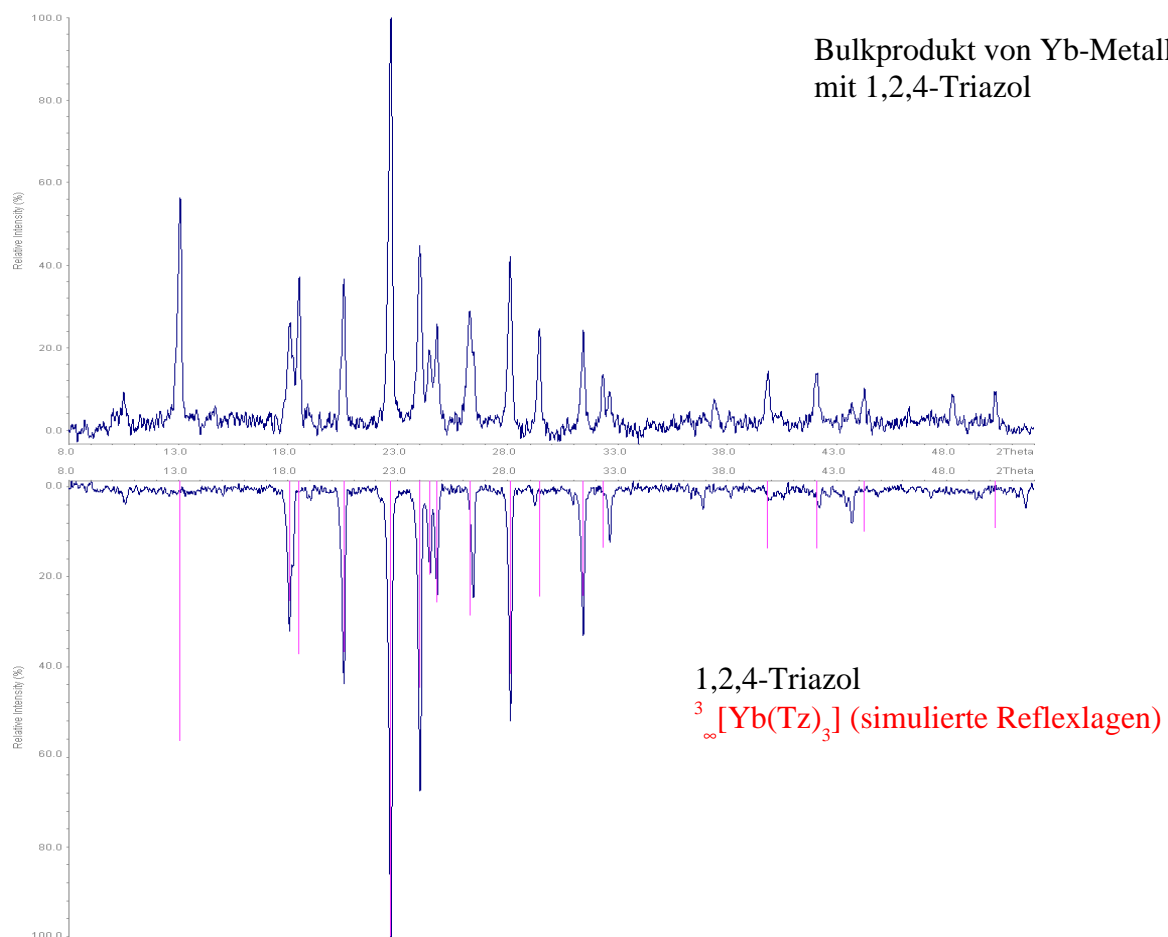
**Abbildung 48:** Gemitteltetes Bild des Ergebnisses der Einkristallstrukturanalyse mit vier möglichen Liganden-Orientierungen in  $Pm\bar{3}m$ .

Es bleibt aufzuklären, in wie weit es sich um die korrekte Metrik und Symmetrie, um eine mögliche Verzwillingung oder um ein Beispiel dreidimensionaler Fehlordnung handelt.

Um die Phasenreinheit des Produkts und die kubische Metrik der Einkristalluntersuchung überprüfen zu können, wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen am Bulkprodukt der Umsetzung von Yb mit 1,2,4-Triazol, dem reinen Liganden selbst, sowie Einkristallen von  ${}^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  aufgenommen.

Der Vergleich des Pulverdiffraktogramms des Bulkproduktes (siehe Abbildung 49) mit dem des reinen Liganden sowie mit dem simulierten Diffraktogramm von  ${}^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  zeigt neben dem Produkt die Anwesenheit von unumgesetztem 1,2,4-Triazol. Die simulierten Reflexlagen

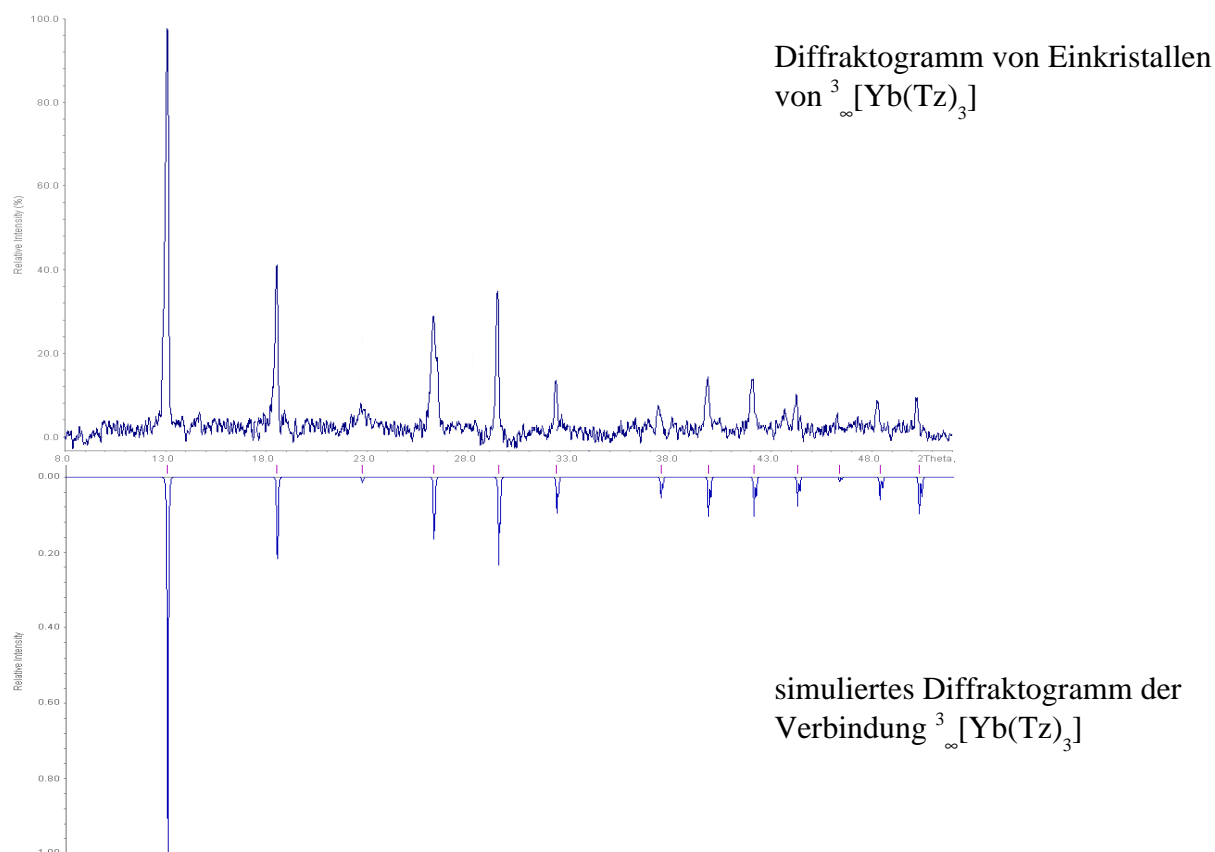
von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  stimmen sehr gut mit den ihnen entsprechenden Bragg-Peaks im Diffraktogramm des Bulkprodukts überein. Die Fremdreflexe, die nicht der Verbindung  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  zuzuordnen sind, lassen sich als unreaktiertes 1,2,4-Triazol indizieren.



**Abbildung 49:** Pulverdiffraktogramm des Bulkproduktes der Umsetzung von Yb-Metall mit 1,2,4-1H-Triazol (oben), Pulverdiffraktogramm von 1,2,4-1H-Triazol und die simulierten Reflexlagen des Bulkproduktes (unten).

Durch manuelles Aussortieren von Einkristallen von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  und anschließendem Pulverisieren konnte ein Pulverdiffraktogramm des reinen Produktes (Abb. 50) erhalten werden. Die beobachteten Reflexe lassen sich ausnahmslos im kubischen Kristallsystem indizieren. Die Abwesenheit von zusätzlichen, nicht im kubischen Kristallsystem indizierbaren Reflexen sowie ein fehlendes Aufspalten von Reflexen schließt eine niedrigere Symmetrie, wie z.B. das tetragonale Kristallsystem aus. Der Vergleich des simulierten

Diffraktogramms der Verbindung  ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  in Abb. 50 zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm des reinen Produkts, was die Richtigkeit der gewählten Metrik und Symmetrie bestätigt.



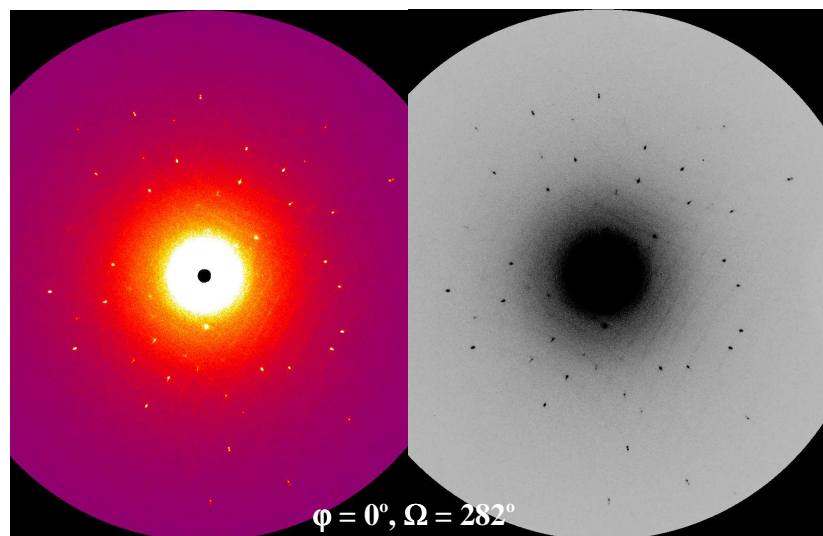
**Abbildung 50:** Pulverdiffraktogramm von gemörserten Einkristallen von  ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (oben), Simulation des Pulverdiffraktogramms von  ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (unten) anhand der Daten der Einkristallstrukturanalyse.

Obleich die vier gemittelten Liganden-Orientierungen auf mögliche Verzwilligung hinweisen, läßt sich keine Zwillingsmatrix finden, welche eine eindeutige Aussage über die aufeinander abgebildeten Orientierungsmöglichkeiten erlaubt, da die Restelektronendichtepeaks der Ligandatome der anderen Orientierungen stets erhalten bleiben.

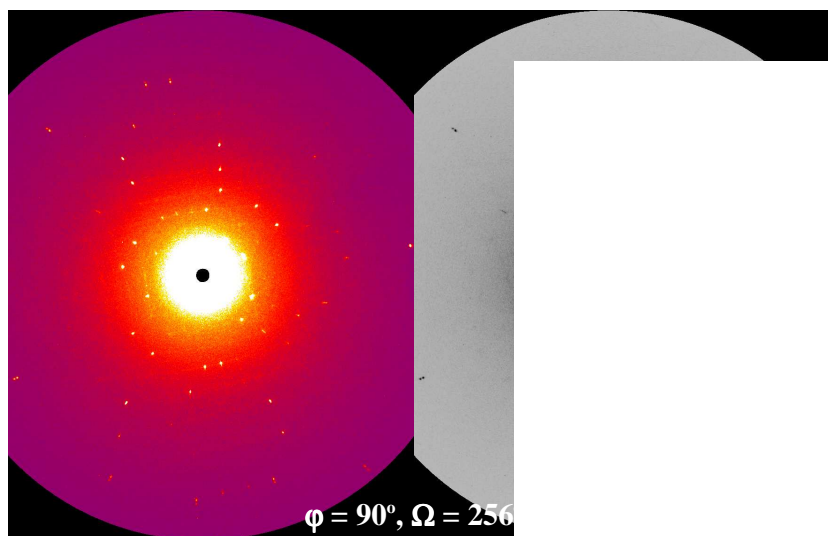
Eine weitere Möglichkeit ist ein Fehlordnungsphänomen. Dafür spricht, dass sich bei hinreichender Belichtungszeit auf dem Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS-II Image Plate Diffraktometer) deutliche diffuse Streuanteile auf den Netzebenen in allen drei

Raumrichtungen mit äquivalenter Intensität zeigen (Abbildung 51). Keine diffuse Streuung wird zwischen den hkl-Ebenen beobachtet.

### Einkristall-Image-Plate-Aufnahmen von $^3[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$



OMAX	0.06665598	0.09066180	0.09493548
OMAY	0.05760354	-0.11597754	0.07051221
OMAZ	0.11822426	0.00543292	-0.08770289



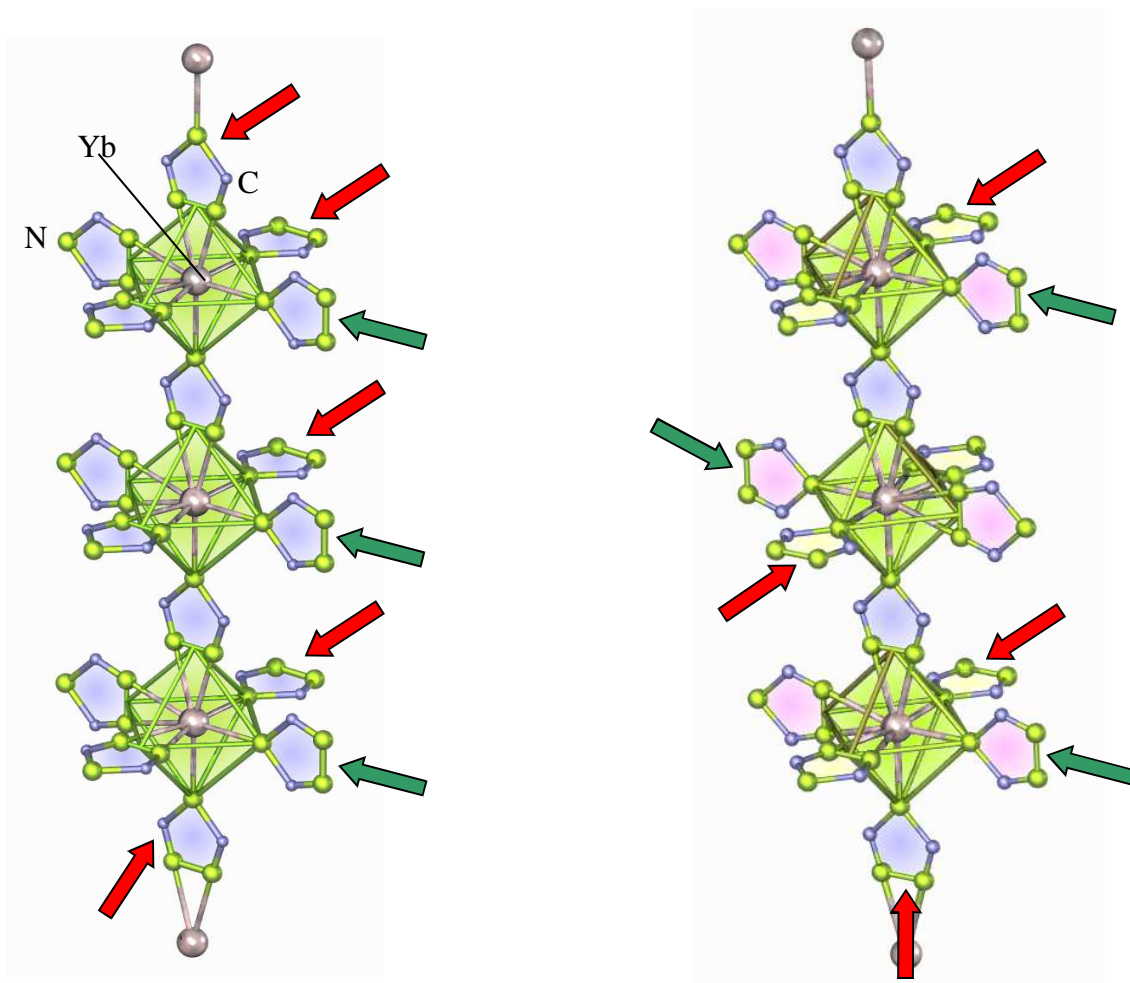
Diffuse Streuanteile in allen c

**Abbildung 51:** Intensitätsabbilder der Bildplatter Untersuchung von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ ; diffuse Streuung in Raumrichtungen des reziproken Gitters beobachtet. Fehlordnung hinweist.

Das Beugungsphänomen wird als dreidimensional ausgeschlossen, daß es wiederdimensionale Ordnung gibt beispielsweise entlang eindimensionaler Ketten von



den anderen zwei Richtungen und in ihren benachbarten Ketten irgendeine beliebige von vier möglichen Orientierungen annehmen können. Dies führt zu einem Beugungsphänomen, das zu diffuser Streuung auf den hkl-Ebenen im gesamten reziproken Raum führen kann. Zwischen den Yb-Atomen können die Triazolatliganden jedoch vier verschiedene Positionen einnehmen, die im Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse aufeinander abgebildet werden. In der (Abbildung 52) wurden zwei der vier möglichen Triazol-Ligandenanordnungen dargestellt.



**Abbildung 52:** Auswirkung wiederdreidimensionaler Ordnung auf die Ligandenausrichtung der Verbindung  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**). Die Pfeile zeigen eine von jeweils vier möglichen Ligandenorientierungen entlang der betreffenden kristallographischen Richtungen.

Die kristallographischen Daten von (**9**) sind in Tabelle 16 enthalten. Tabelle 17 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindungen.

**Tabelle 16:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**). Standardabweichungen in Klammern.



Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>9</sub> Yb (9)
Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm	a = 678,8(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	312,8(4)
Z	1
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	377,2
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsysteme, Raumgruppe	kubisch, $Pm\bar{3}m$
Dichte, berechnet / g cm <sup>-3</sup>	2,162
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / cm <sup>-1</sup>	74,69
F(000)	190
Meßbereich / °	$6,01 \leq 2\Theta \leq 63,84$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$
Zahl der gemessenen Reflexe	143
Zahl der unabhängigen Reflexe; R <sub>M</sub>	67; 0,087
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in F <sup>2</sup>	1,066
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	R <sub>1</sub> <sup>a</sup> = 0,027; 15
für alle Reflexe	R <sub>1</sub> = 0,088 wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> = 0,067
Max./min. Restelektronendichte / e/pm * 10 <sup>6</sup>	+1,87/-1,62

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° zwischen Atomen von <sup>3</sup> $_{\infty}$ [Yb(Tz)<sub>3</sub>] (9). Standardabweichungen in Klammern.

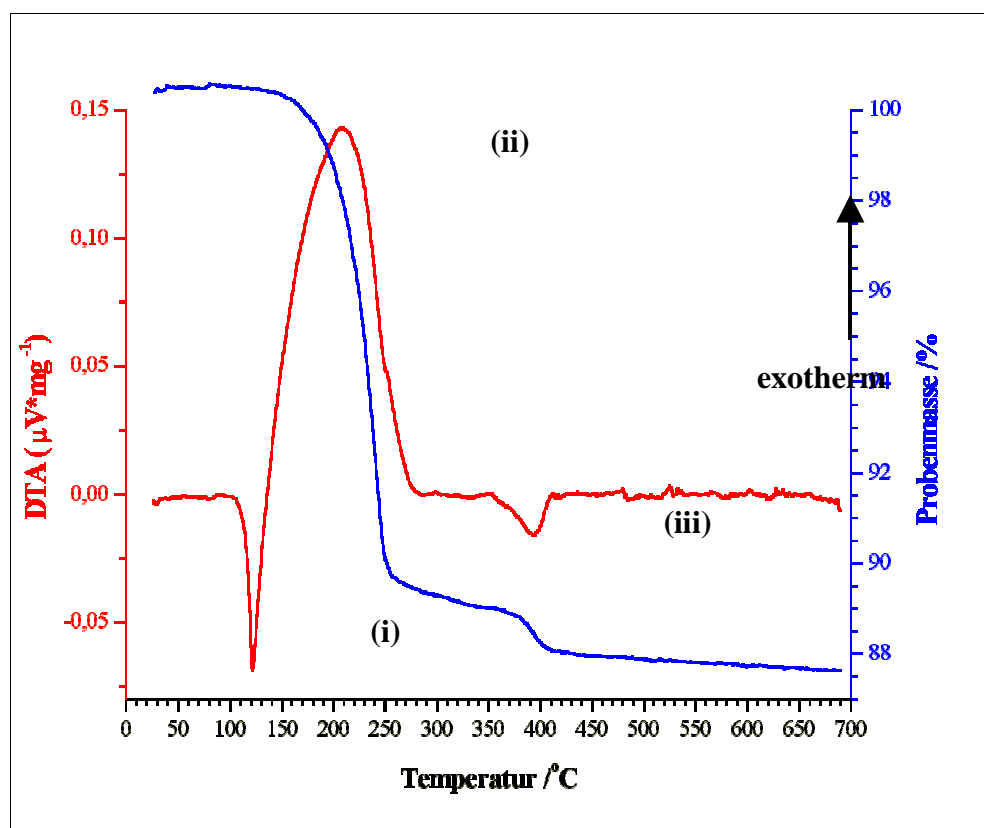
$^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ ( <b>9</b> )	
Atome	Abstände/ pm
Yb-N1	236(2)
Yb-N2	241(2)
N-C (Bereich)	113(2)-146(3)
N-N (Bereich)	112(2)-126(2)
Yb-Yb	679(1)
Atome	Winkel/°
N1-Yb-N2	30,1(4)
N1-Yb-N1 <sup>[a]</sup>	90,1(4)
N1-Yb-N2 <sup>[b]</sup>	179,9(4)

[a]: Symmetrieoperation I: x, -y, z

[b]: Symmetrieoperation II: -x, y, z

#### 5.1.3.1.1 Thermische Eigenschaften von $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ (**9**)

Der thermische Abbau der Selten-Erd-Triazolate wurde mittels simultaner DTA/TG am „Bulkprodukt“ von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**) untersucht. Die DTA/TG-Analyse wurde anhand 14,1 mg im Bereich von 20 bis 700°C mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min und in einem Ar-Strom von 60 ml/min durchgeführt (siehe Abbildung 53).

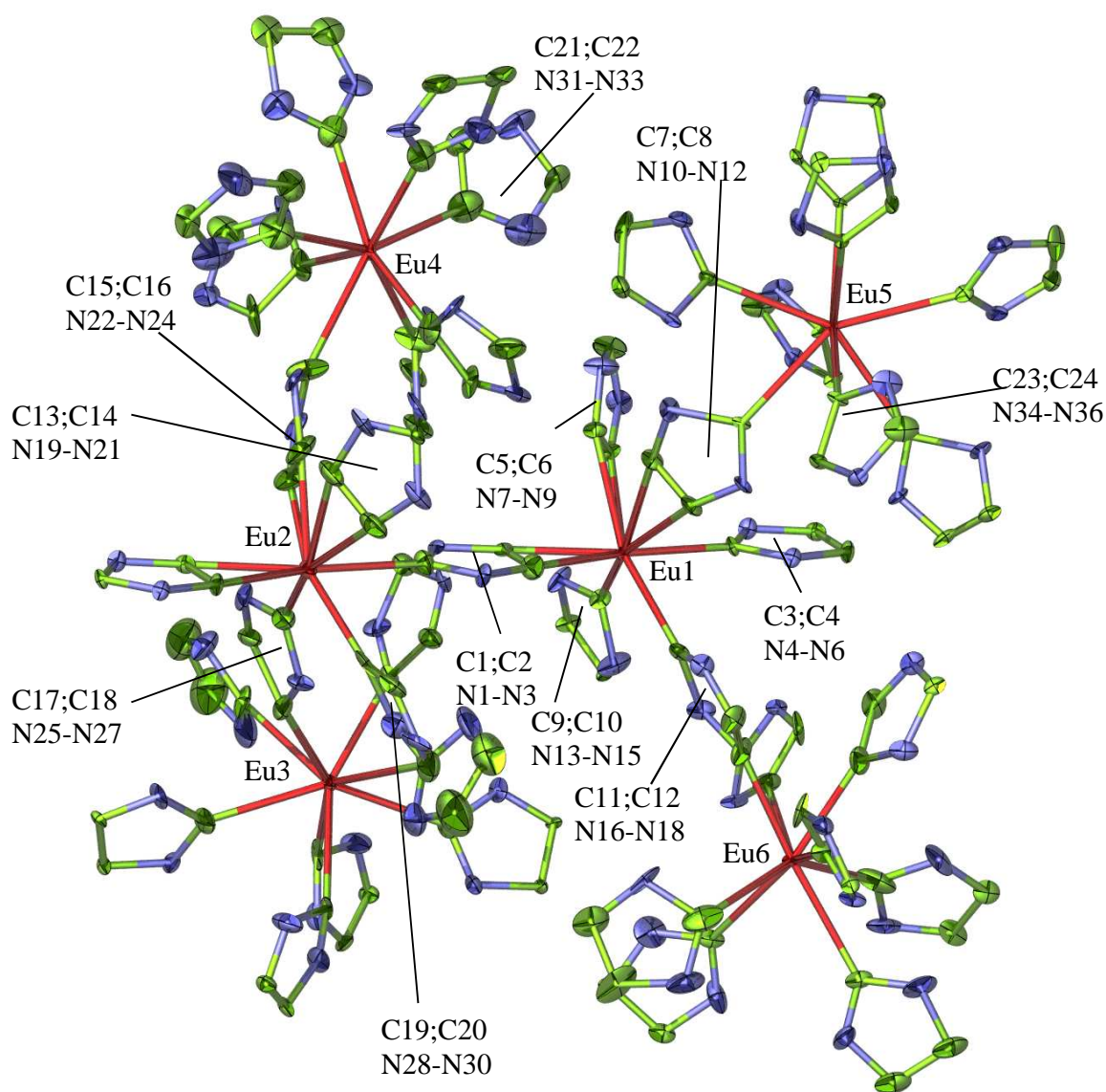


**Abbildung 53:** Simultane DTA/TG-Untersuchung anhand von 14,1 mg des Bulkproduktes von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  im konstanten Ar-Strom von 60 ml/min. und einer Heizrate von 10 °C/min.

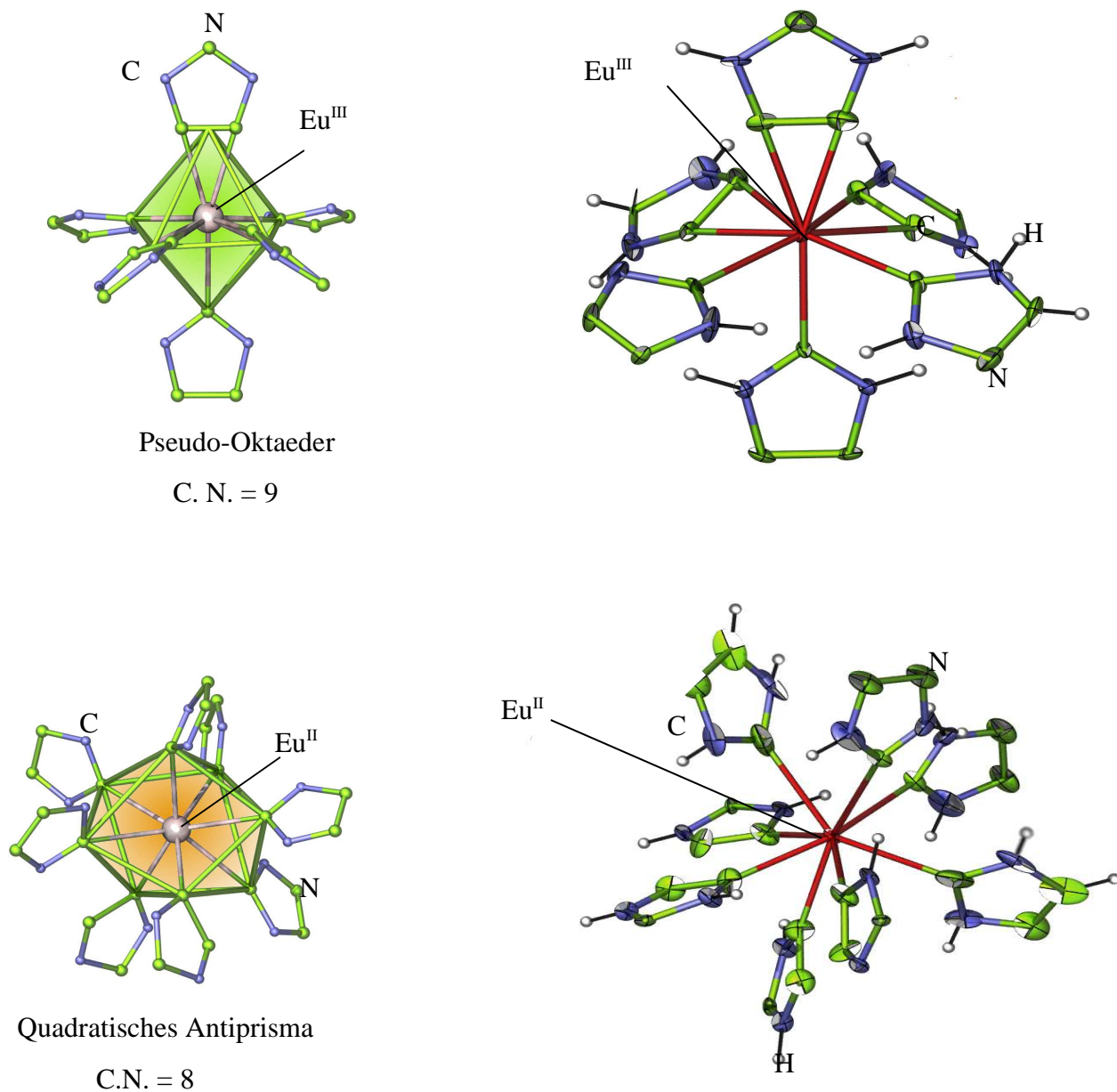
Der thermische Abbau von **(9)** zeigt zuerst ein endothermes Signal (i) bei 120 °C, welches dem Schmelzpunkt von 1,2,4-Triazol entspricht. Danach wird ein intensives exothermes Signal (ii) bei 200 °C detektiert, was auf das Verdampfen von 1,2,4-Triazol (beobachteter Massenverlust: 11%) zurückzuführen ist, welche von einer stark exothermen Zersetzung des Liganden überlagert wird. Da bei der Zersetzung  $\text{N}_2$  entsteht, ist der Prozess exotherm. Bei 370 °C wird ein endothermes Signal von geringerer Intensität detektiert, welches der Zersetzung von  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  entspricht. Da auch hier die Ligandzersetzung stark exotherm ist, konkurrieren ein exo- und ein endothermer Prozess, wobei in Summe mehr Energie für die Zersetzung der Gerüststruktur benötigt wird, als bei der  $\text{N}_2$ -Bildung frei wird.

#### 5.1.3.2. Kristallstruktur von $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ (**10**)

Die Verbindung  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) ist gemischtvalent, d.h. die Kristallstruktur weist sowohl  $\text{Eu}^{\text{II}}$  als auch  $\text{Eu}^{\text{III}}$  im Verhältnis 1:1 auf [104]. Im Vergleich zu der netzwerkartigen Struktur in Verbindung (**9**) unterscheidet sich die Kristallstruktur von (**10**) neben der Gemischtvalenz hauptsächlich durch seine Verknüpfungen der Bausteine des Netzwerkgerüsts. In der Kristallstruktur von  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) liegen sechs unterschiedliche Europiumlagen vor, die sich auf pseudo-oktaedrisch von sechs Liganden umgebenes  $\text{Eu}^{\text{III}}$  und verzerrt quadratisch-antiprismatisch von acht Liganden umgebenes  $\text{Eu}^{\text{II}}$  verteilen. Die Koordinationszahlen von  $\text{Eu}^{\text{II}}$  und  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sind acht bzw. neun (Abbildung 54).

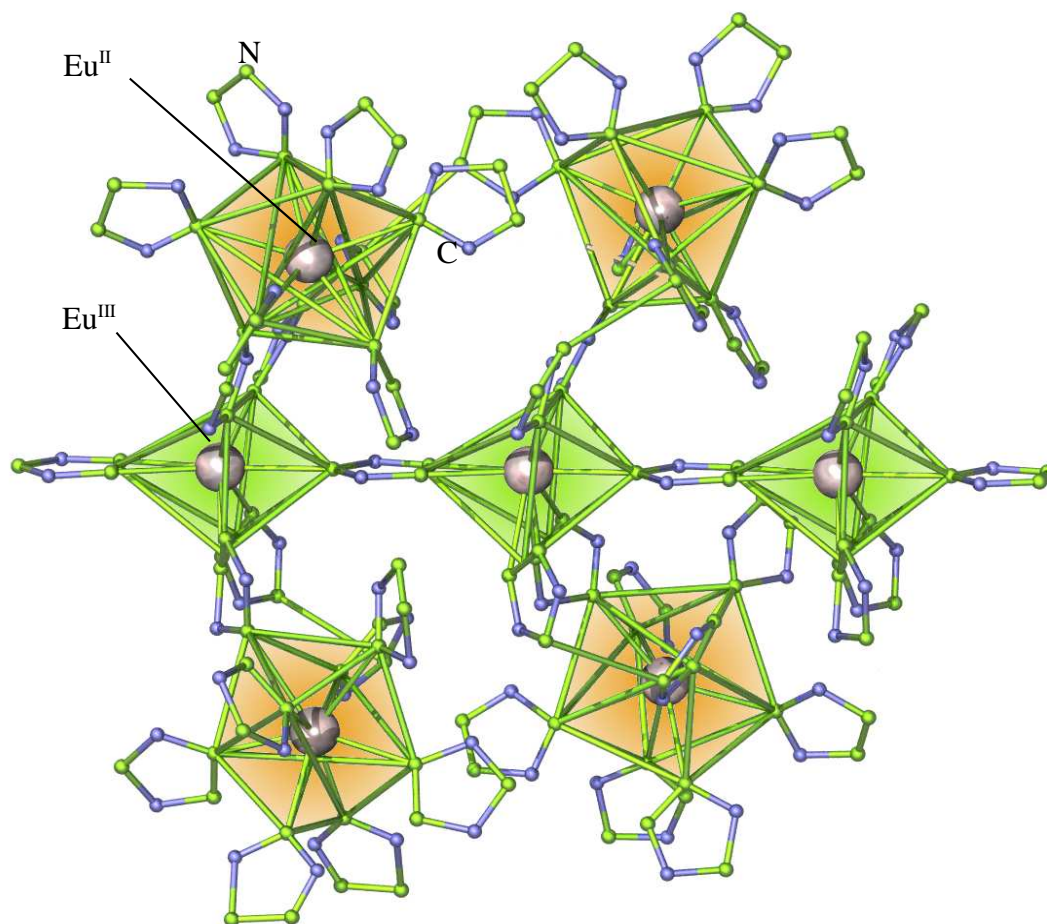


**Abbildung 54:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) mit den sechs unterschiedlichen Eu-Lagen. Die Darstellung entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



**Abbildung 55:** Die pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre um  $\text{Eu}^{\text{III}}$  (oben) und die verzerrte, quadratisch-antiprismatische Koordinationssphäre um  $\text{Eu}^{\text{II}}$  (unten) in  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**).

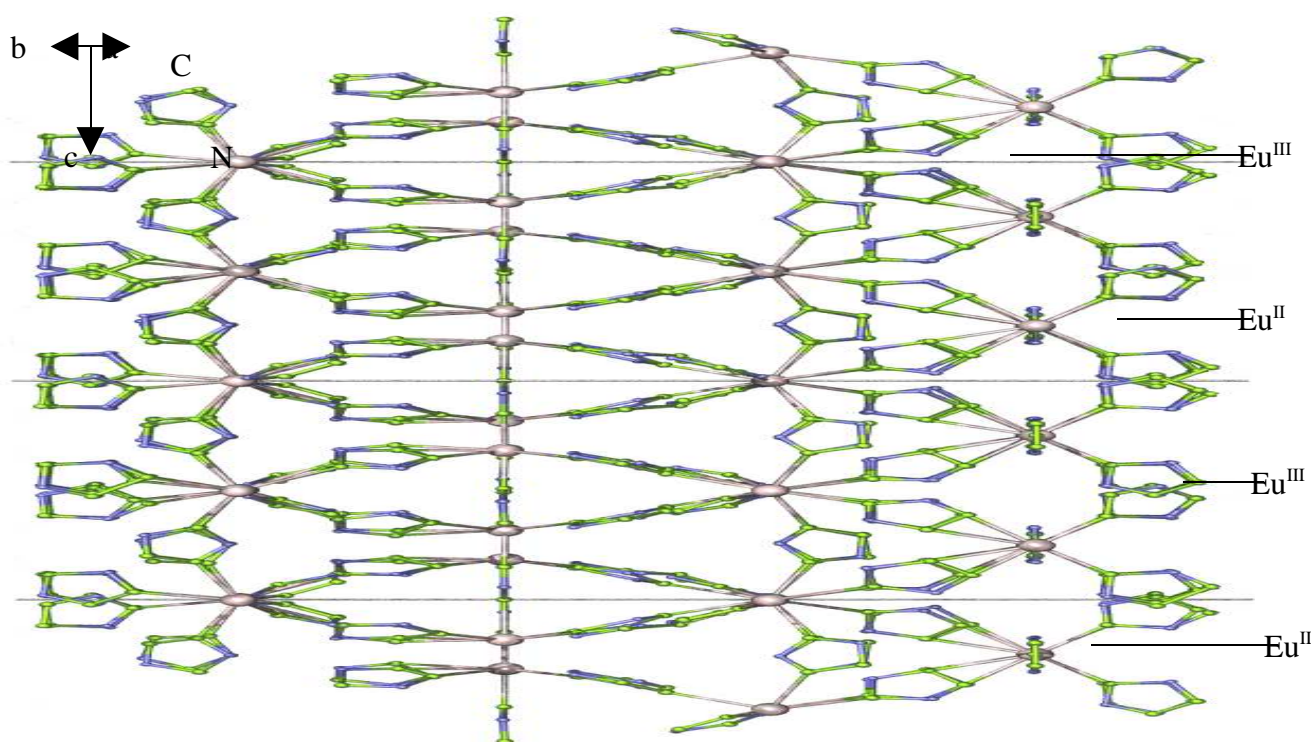
Die Koordinationssphäre des größeren  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Ions wird durch 1,2,4-Triazol-Moleküle und 1,2,4-Triazolat-Anionen abgesättigt, während die Koordinationssphäre von  $\text{Eu}^{\text{III}}$  identisch ist mit der von  $\text{Yb}^{\text{III}}$  in **(9)** und nur 1,2,4-Triazolat-Anionen enthält. Die Eu-N-Abstände liegen zwischen 244(3) und 281(3) pm, wobei die größeren Abstände für  $\text{Eu}^{\text{II}}$  ( $\text{Eu}^{\text{II}}\text{-N} = 254(3)\text{-}281(3)$  pm) und die vergleichsweise kürzeren Abstände für  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-N} = 244(3)\text{-}260(3)$  pm) gefunden werden. Beide stimmen gut überein mit anderen zwei- und dreiwertigen Amiden: Beispielsweise werden im  $^1\infty[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$   $\text{Eu}^{\text{II}}\text{-N}$ -Abstände von 269(1) – 279(1) pm gefunden [45]. Vergleichbare  $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-N}$ -Abstände von 244 – 267 pm finden sich in z.B. im homoleptischen Pyridylbenzimidazolat  $[\text{Eu}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2][\text{Eu}(\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_8)_4](\text{N}_3\text{C}_{12}\text{H}_9)_2$  [41].  $\text{Eu}^{\text{II}}$  und  $\text{Eu}^{\text{III}}$  sind in der Struktur **(10)** so verteilt, daß sich eine alternierende, schichtartige Abfolge der beiden unterschiedlichen Valenzen ergibt. Die Abfolge von miteinander verknüpften Oktaedern und quadratischen Antiprismen führt zur Verdrehung der aromatischen Ringe (siehe Abbildung 56), so dass ihre Orientierung in c-Richtung zu einer azentrischen Struktur führt.





**Abbildung 56:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  ${}^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**), Tz- = 1,2,4-Triazol, TzH = 1,2,4-Triazol, ein gemischtvalentes  $\text{Eu}^{\text{II/III}}$  Netzwerk.

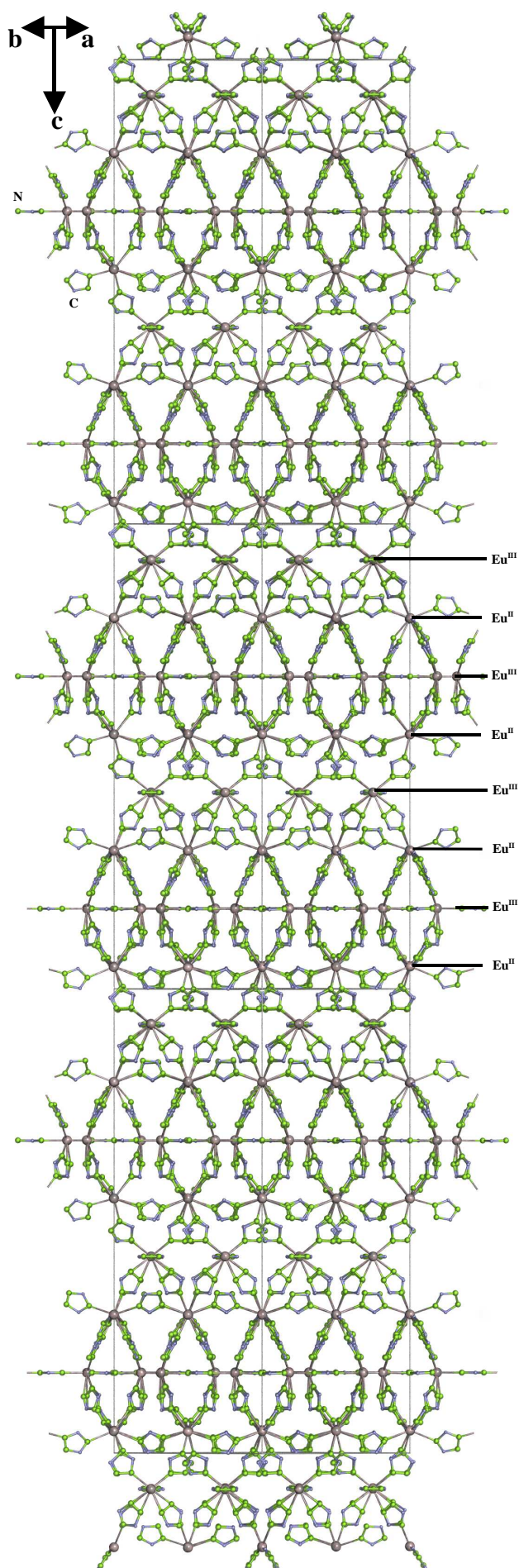
${}^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd2* als racemischer Zwilling mit einem Verhältnis beider Individuen von etwa 1:3. Da die Kristalle eine systematische Verzwillingung mit einer Spiegelebene senkrecht zur c-Achse als Zwillingselement aufweisen, wurde zunächst von der zentrosymmetrischen Raumgruppe *C2/c* mit einer zusätzlichen tetragonalen Pseudosymmetrie, die die Raumgruppe *I4<sub>1</sub>/acd* vorspiegelt, ausgegangen. Jedoch ergab die Anwendung der entsprechenden Zwillingsmatrix die Raumgruppe *Fdd2*, welche eine maximale, nicht-isomorphe Obergruppe von *Cc* im orthorhombischen Kristallsystem unter Vergrößerung der Elementarzelle gemäß (100 010 102): *Fdd2* darstellt.



**Abbildung 57:** Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur von  ${}^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) mit sich in c-Richtung abwechselnden Schichten von Eu(III) und Eu(II).

Die kristallographischen Daten von **(10)** sind in Tabelle 18 enthalten. Tabelle 19 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.





**Abbildung 58:** Die Kristallstruktur von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) mit Blick entlang  $[110]$  ( $\text{Eu}^{\text{II}}$  und  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Anteile sind schichtartig angeordnet). Es sind drei übereinander Elementarzellen in  $c$ -Richtung dargestellt.

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $^3[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**); Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_{24}\text{Eu}_2$ ( <b>10</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 2012,4(4) b = 2010,9(4) c = 4470(2)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	18089(8)
Z	32
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	782,38
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	orthorhombisch; <i>Fdd2</i>
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,292
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	55,5
F(000)	5936
Meßbereich / °	$3,0 \leq 2\theta \leq 54,6$
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25$ $-25 \leq k \leq 25$ $-31 \leq l \leq 31$
Zahl der gemessenen Reflexe	9927
Zahl der unabhängigen Reflexe	7754
Verfeinerungsmethode	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	1,213
Gütefaktoren für n Reflexe	
BASF	0,39(3)
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,092$ , für 6250
für alle Reflexe	$R_1 = 0,138$ $wR_2^b = 0,212$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+1,96/-1,68

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 19:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel /° zwischen Atomen von  $^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2](\mathbf{10})$  Standardabweichungen in Klammern.

$^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2](\mathbf{10})$			
Atome		Abstände/ pm	
Eu1-Cent1	238(2)	Eu4-N31	254(2)
Eu1-Cent2	243(2)	Eu4-N42	271(3)
Eu1-Cent3	241(2)	Eu4-N24	288(2)
Eu1-N13	251(2)	Eu4-N30	251(2)
Eu1-N14	248(1)	Eu5-N35	274(2)
Eu1-N16	251(2)	Eu5-N15 <sup>[c]</sup>	264(2)
Eu2-Cent4	240(2)	Eu5-N39	274(2)
Eu2-Cent5	232(2)	Eu5-N12	275(3)
Eu2-N25 <sup>[a]</sup>	248(1)	Eu6-N37	271(2)
Eu2-N3 <sup>[b]</sup>	260(2)	Eu6-N40	275(2)
Eu2-N28	246(2)	Eu6-N21	282(2)
Eu3-N27	264(2)	Eu6-N18	250(2)
Eu3-N33 <sup>[c]</sup>	267(1)	N-C (Bereich)	124(3)-155(3)
Eu3-N34	251(2)	N-N (Bereich)	130(3)-142(3)
Eu3-N9 <sup>[b]</sup>	290(1)		
Atome		Winkel/°	
N13-Eu1-N16	99(2)	N9-Eu3-N33 <sup>[c]</sup>	77(2)
N13-Eu1-Cent1	102(3)	N24-Eu4-N31	66(2)
N4-Eu1-N13	78(3)	N30-Eu4-N31	83(2)
N4-Eu1-Cent2	88(3)	N42-Eu4-N30	85(2)
N13-Eu1-Cent2	90,6(6)	N39-Eu5-N12	70(2)
N25 <sup>[a]</sup> -Eu2-N28	99,3(6)	N39-Eu5-N15 <sup>[c]</sup>	76(2)
N25 <sup>[a]</sup> -Eu2-Cent5	89,3(6)	N12-Eu5-N35	74(2)
N3 <sup>[b]</sup> -Eu2-N28	49,7(5)	N21-Eu6-N40	73(2)
N3-Eu2-Cent5	44,5(6)	N37-Eu6-N18	79(2)
N33 <sup>[c]</sup> -Eu3-N34	69(1)	N21-Eu6-N37	82(2)
N9 <sup>[b]</sup> -Eu3-N27	98(2)		

[a]: Symmetrieoperation I: x-1/2, y+1/2, z

[b]: Symmetrieoperation II: x-1/4, -y+3/4, z+1/4

[c]: Symmetrieoperation III: -x, 1-y, z

Cent1 = Centroid der zwei Atome N1 und N2; Cent2 = Centroid der zwei Atome N7 und N8;  
Cent3 = Centroid der zwei Atome N10 und N11; Cent4 = Centroid der zwei Atome N19 und N20; Cent5 = Centroid der zwei Atome N22 und N23.

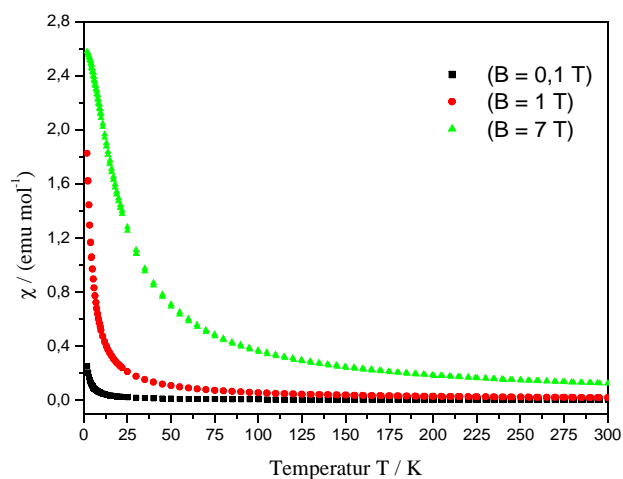
### 1.3.2.1 Magnetische Eigenschaften von $^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ (**10**)

Aus magnetischen Messungen sind Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand des Europiums und damit auf seine Valenz möglich. Zur Bestätigung der aus den röntgenographischen Daten gewonnenen Informationen über die Wertigkeit der Europium-Kationen anhand der beobachteten SE-N-Abstände (s. vorangehender Abschnitt 5.1.3.2) wurden die magnetischen Eigenschaften der Europiumverbindung (**10**) bestimmt. Tabelle 20 zeigt die Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) sowie die theoretischen magnetischen Momente von Europium-Ionen [106].

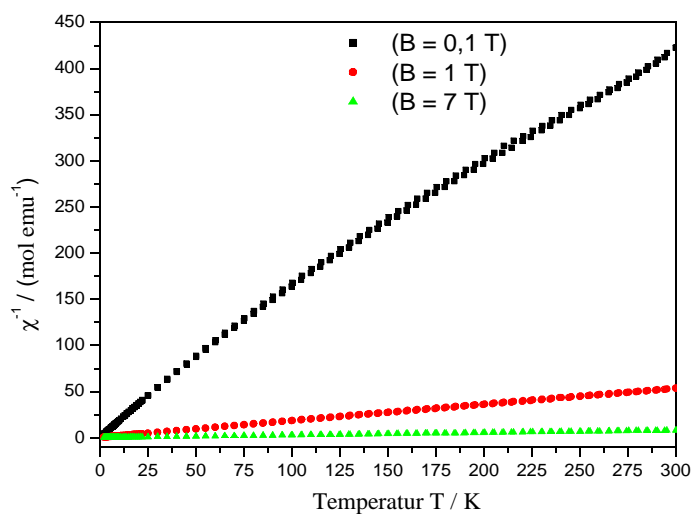
**Tabelle 20:** Elektronenkonfigurationen, Termsymbole (Grundzustand) und theoretische magnetische Momente der Europium-Ionen.

Ion	Elektronenkonfiguration	Termsymbol	Magn. Moment / $\mu_B$
$\text{Eu}^{2+}$	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8\text{S}_{7/2}$	7.94
$\text{Eu}^{3+}$	$[\text{Xe}]4f^6$	$^7\text{F}_0$	0

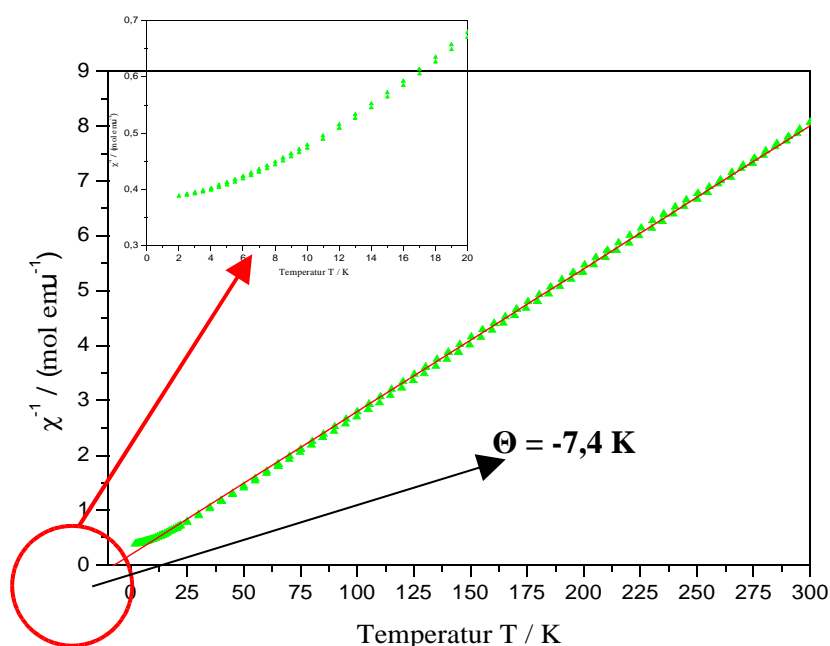
Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von der Verbindung  $^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld durchgeführt. Dabei wurde in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K und mit magnetischen Flußdichten von 0,1 bis 7 T gearbeitet.



**Abbildung 59:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (10) bei einer magnetischen Flußdichte von 0,1 T; 1 T und 7 T.



**Abbildung 60:** Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (10) bei einer magnetischen Flußdichte von 0,1 T; 1 T und 7 T.

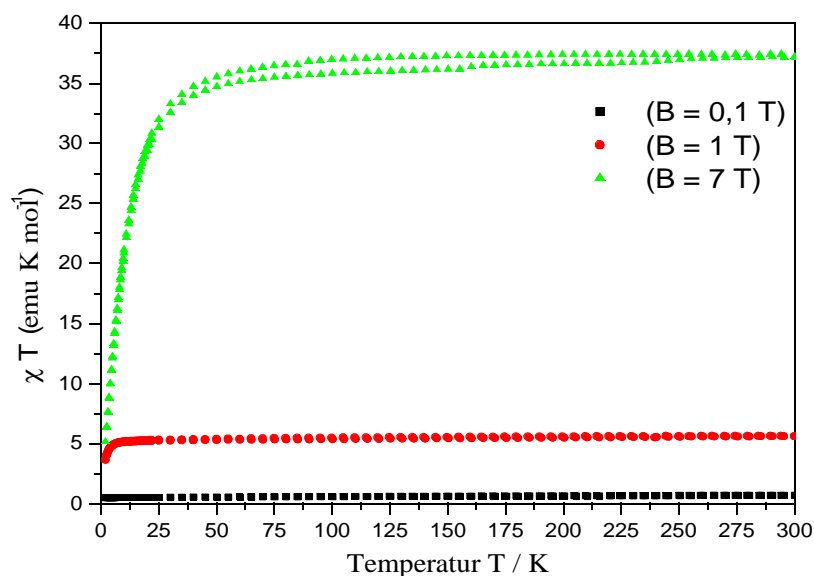


**Abbildung 61:** Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T; das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich vergrößert; die Weiss-Konstante wurde zu  $\Theta = -7,4 \text{ K}$  ermittelt.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  bei 7 T zeigt einen linearen Verlauf im Temperaturbereich von 10,5 K bis 300 K. Im gesamten Temperaturbereich wurde Curie-Weiss Verhalten gefunden. Das experimentell ermittelte magnetische Moment lässt sich zu  $6,7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$  bestimmen und liegt damit deutlich unter dem Wert freier  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen von  $7.94 \mu_{\text{B}}$ , wobei das magnetische Moment von  $\text{Eu}^{3+}$   $0 \mu_{\text{B}}$  beträgt [106]. Somit lässt sich  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  mit formalen Oxidationszahlen als gemischtvalent beschreiben.

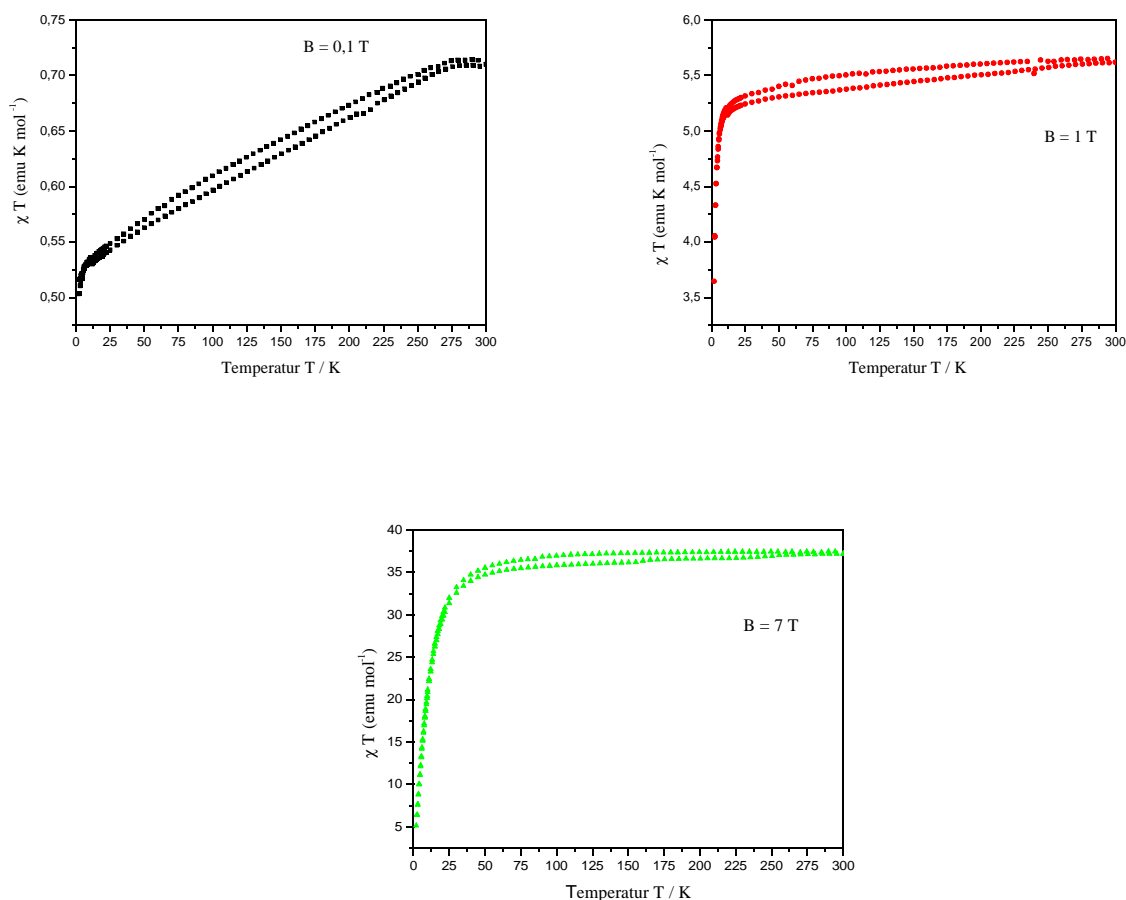
Die Messung liefert oberhalb 10 K keine Hinweise auf magnetische Ordnung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde durch lineare Extrapolation aus der Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen T auf  $\chi^{-1} = 0$  ermittelt und liegt bei  $\Theta = -7,4 \text{ K}$ . Dieser Wert deutet auf annähernd freie  $\text{Eu}^{2+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen ohne nennenswerte Kopplung zu den benachbarten Momenten hin.

Bei tiefen Temperaturen ordnet  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  antiferromagnetisch, was gut aus der Auftragung in Abbildung 62 erkennbar wird.



**Abbildung 62:** Temperaturabhängigkeit des Produkts von magnetischer Suszeptibilität und Temperatur von  $^3\text{[Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei verschiedenen magnetischen Flußdichte von 0,1 T, 1 T und 7 T.

Zur Verdeutlichung sind die Kurven für unterschiedliche Magnetfelder in Abb. 63 einzeln dargestellt. Eine Tieftemperaturmessung bei einer extrem kleinen magnetischen Flußdichte von 0.1 T bestätigt den antiferromagnetischen Grundzustand von  $^3\text{[Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ .

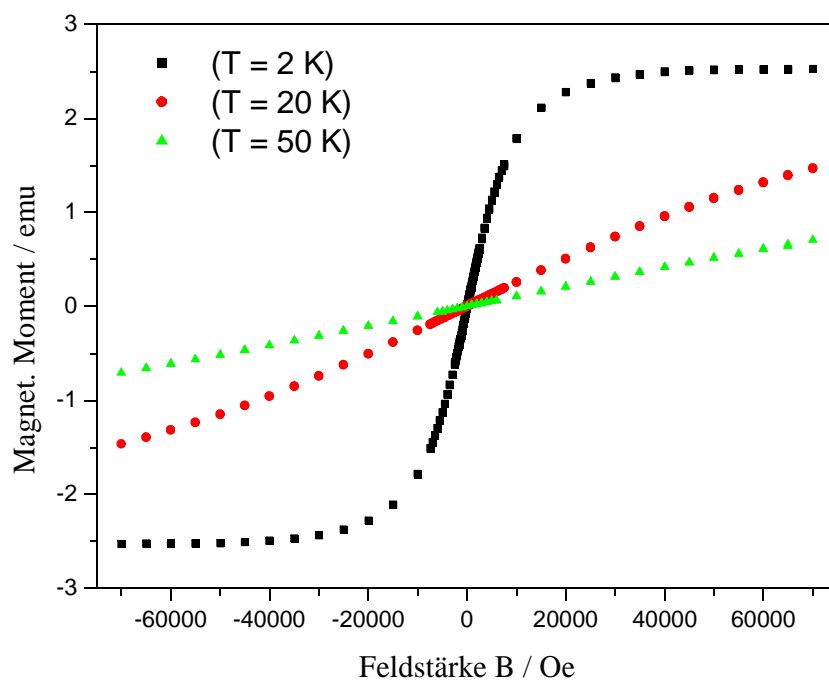


**Abbildung 63:** Temperaturabhängigkeit des Produkts von magnetischen Suszeptibilität und Temperatur von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei verschiedenen magnetischen Flußdichte von 0,1 T, 1 T und 7 T.

Abbildung 64 zeigt die Magnetisierungsisothermen von  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei 2, 20 und 50 K. Bei einer Temperatur von 50 K, also weit über der magnetischen Ordnungstemperatur, beobachtet man den für einen Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung. Bei 7 T beträgt die Magnetisierung bei einer Temperatur von 50 K nur  $0,7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ . Einen sehr viel steileren Anstieg der Magnetisierung beobachtet man bei 2 K, die bei 7 T ein magnetisches Moment von  $2,5 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$  erreicht.

Dieser Wert ist weit von der maximal möglichen Sättigungsmagnetisierung von  $7 \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$  entfernt[81].

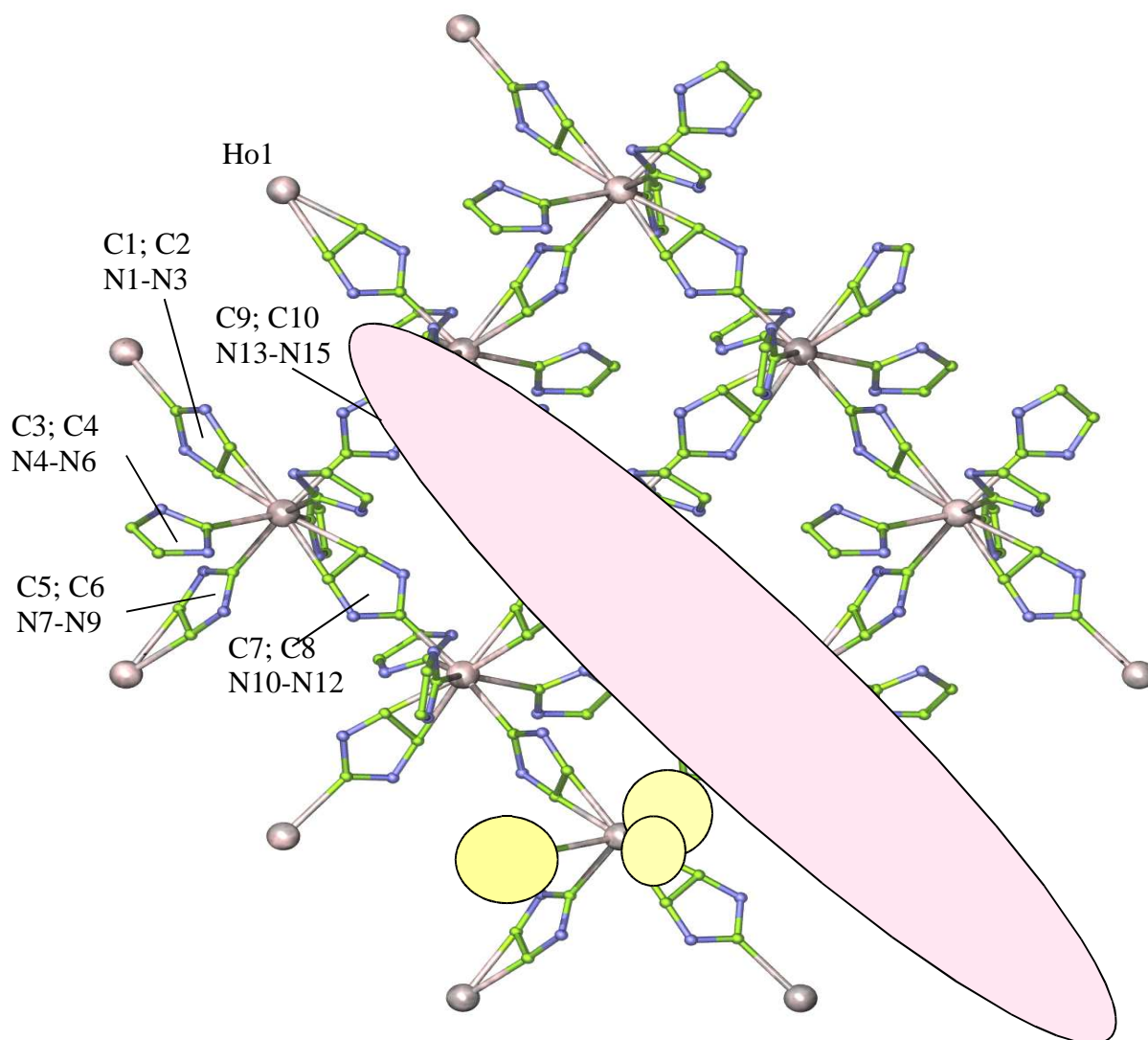




**Abbildung 64:** Magnetisierungsisothermen von  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei 2, 20 und 50 K; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von -7 bis 7 T.

### 5.1.3.3. Kristallstruktur von ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ (**11**)

Die Umsetzung von 1,2,4-Triazol mit Holmium-Metall liefert Einkristalle der Formel  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) (mit  $\text{Tz}^- = 1,2,4\text{-Triazolat}$ ,  $\text{TzH} = 1,2,4\text{-Triazol}$ ). Im Vergleich zu den Koordinations-Netzwerken (**9**) und (**10**) unterscheidet sich die Kristallstruktur (**11**) in den Verknüpfungen der Bausteine des Netzwerkgerüsts und der daraus resultierenden Schichtstruktur (siehe Abbildung 65).

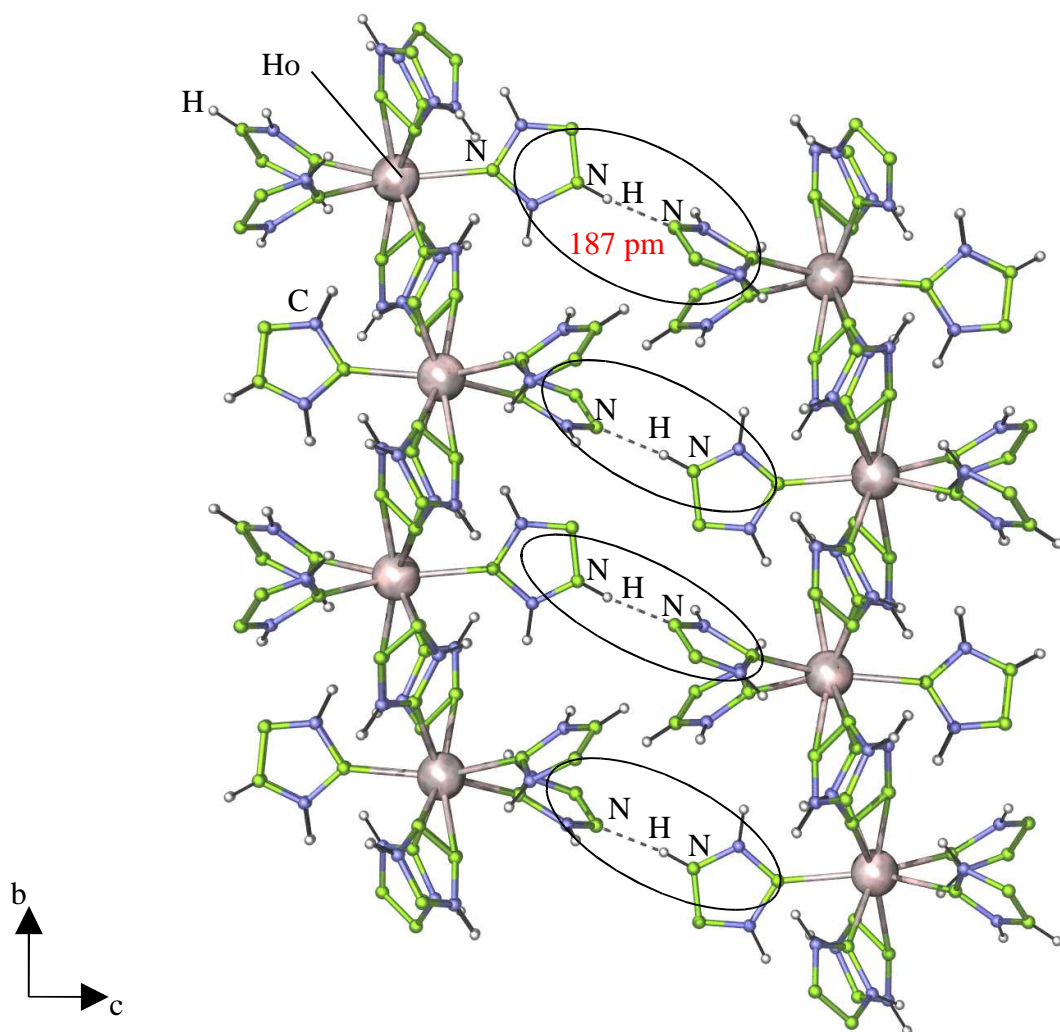


**Abbildung 65:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**). Das violette Ellipsoid zeigt die Verknüpfung der Holmium-Kationen über die Triazolat-Anionen innerhalb der Schicht, die drei gelb markierten Kreise heben die „end-on“ Koordination des Triazol-Moleküls oberhalb und unterhalb einer Schicht hervor.

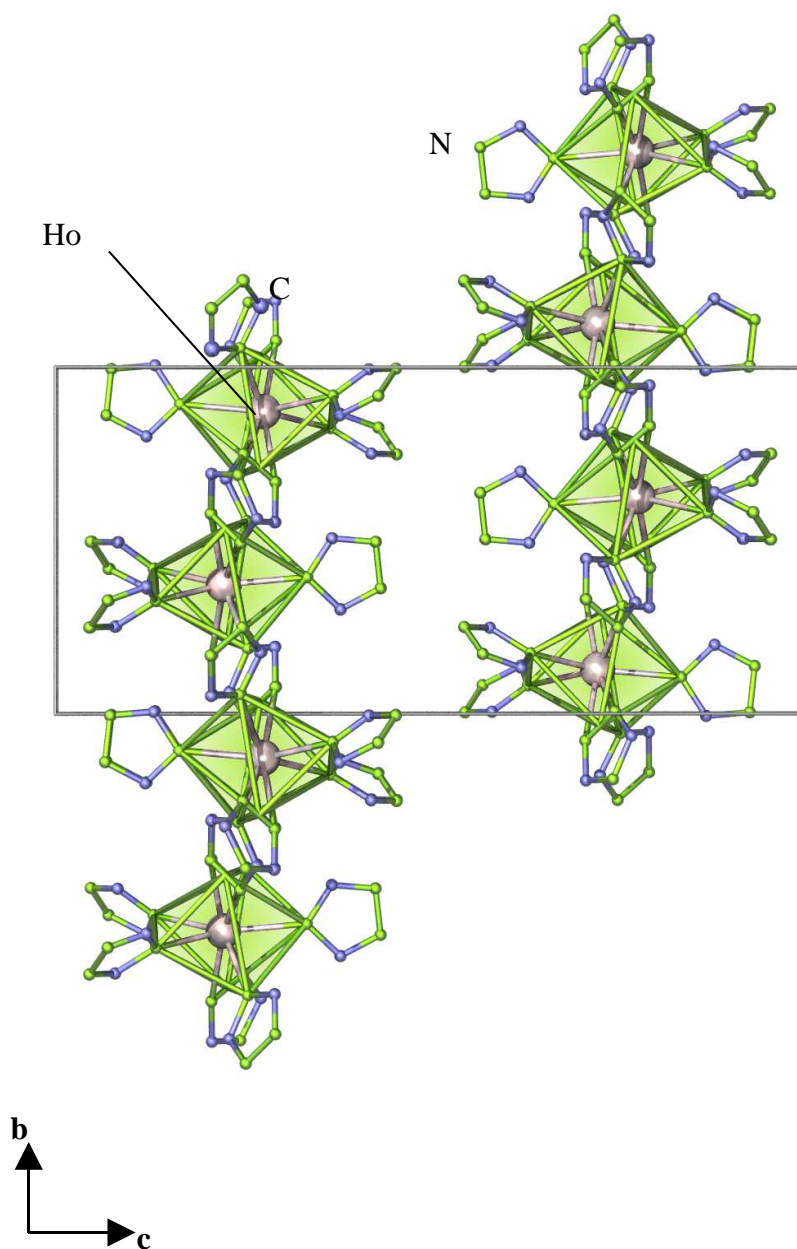
In der schichtartigen Verbindung wird Holmium(III) von acht Stickstoff-Atomen aus sechs 1,2,4-Triazolat-Anionen und zwei 1,2,4-Triazol-Molekülen koordiniert. Zwei der 1,2,4-Triazolat-Gruppen sind  $\eta^2$ -koordinierend, d.h. binden mit beiden benachbarten Stickstoffatomen an das Ho-Atom. Vier der 1,2,4-Triazolat-Gruppen sind sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -koordinierend und verknüpfen dabei die Holmium-Zentren zu Schichten, die senkrecht zur c-Achse angeordnet sind. Die drei 1,2,4-Triazol-Moleküle sind  $\eta^1$ -koordinierend, wobei die beiden benachbarten Stickstoffatome im Fünfring kein weiteres Holmium-Atom koordinieren und den Raum zwischen den Schichten füllen.

Auffällig ist im Vergleich mit den Verbindungen **(9)** und **(10)**, dass eine Schichtstruktur und kein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Man findet in der Verbindung **(11)** ein deutlich größeres Verhältnis der koordinierenden Moleküle pro Selten-Erd-Atom als in den Verbindungen **(9)** und **(10)**. Aus den Summenformeln folgen für die Verbindungen **(9)**, **(10)** und **(11)** Ligand/SE-Verhältnisse von 3:1 bzw. 3,5:1 und 5:1. Daher ist der Aufbau in einer schichtartigen Struktur, wie sie in **(11)** realisiert wird, günstig, da deutlich mehr koordinierende Liganden-Moleküle angebunden werden können als in einem dreidimensionalen Netzwerk. Außerdem werden zwischen den Schichten Wasserstoffbrücken ausgebildet. Der kürzeste N...H-N-Abstand zwischen aus Triazol-Molekülen verschiedener Schichten beträgt 187(2) pm und erfüllt damit die Abstandskriterien für eine N...H-N-Wechselwirkung nach [107], weshalb man davon ausgehen kann, dass die Wasserstoffbrücken einen wesentlichen stabilisierenden Effekt auf die Struktur ausüben. Dies ist in Abbildung 66 dargestellt.

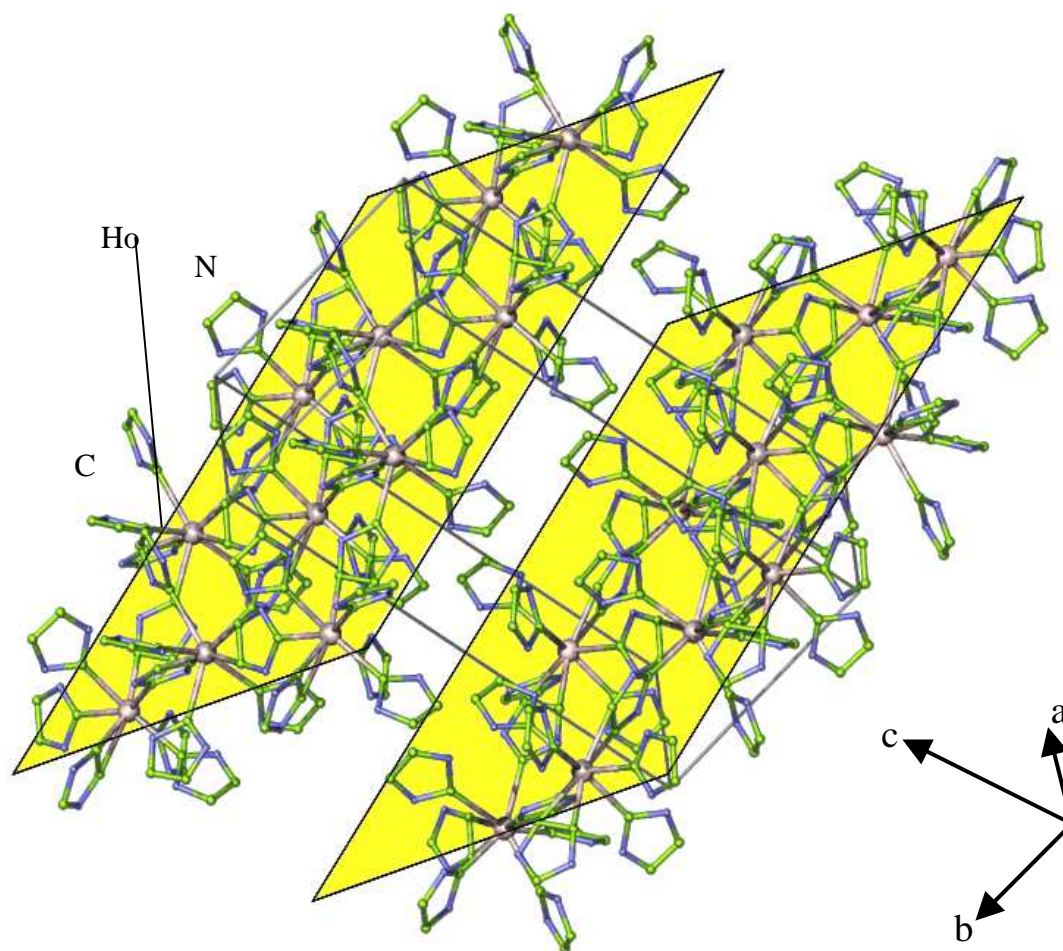
Abbildung 67 zeigt die Kristallstruktur von  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) mit Blick entlang [100]. Abbildung 68 verdeutlicht den schichtartigen Aufbau durch die gelb gefärbten Ebenen.



**Abbildung 66:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (11); die eingezeichneten Ellipsoide markieren die N...H-N-Wasserstoffbrücken zwischen 1,2,4-Triazol-Molekülen benachbarter Schichten.

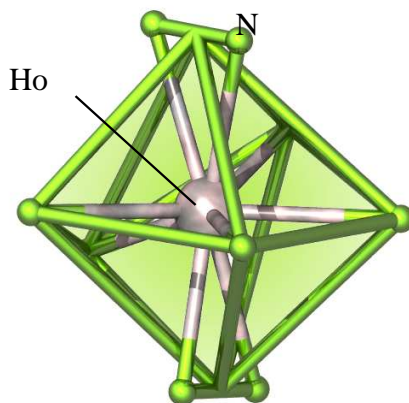


**Abbildung 67:** Die Kristallstruktur von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang der Schichten in  $[100]$ -Richtung. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



**Abbildung 68:** Die Kristallstruktur von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) anhand der Elementarzelle. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die gelb eingefärbten Ebenen verdeutlichen den schichtartigen Aufbau von (**11**).

Für Holmium ergibt sich eine K.Z. von acht mit einem verzerrten Oktaeder als Koordinationspolyeder (siehe Abbildung 69), wobei zwei Ecken des Polyeders von den Centroiden zweier benachbarter Stickstoffatome des 1,2,4-Triazolat-Anions gebildet werden.



**Abbildung 69:** Die Koordinationssphäre um  $\text{Ho}^{\text{III}}$  in der Verbindung  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**).

Die Ho-N-Abstände in  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) reichen für die 1,2,4-Triazolat-Anionen von 238(4) bis 251(4) pm und für die 1,2,4-Triazolat -Moleküle von 248(4) bis 260(3) pm (siehe Tabelle 22). Diese Abstände liegen im Bereich der in dieser Arbeit gefundenen Ho-N-Abstände von 248(1) bis 262(1) pm in der Verbindung  ${}^1_{\infty}[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$ .

Die kristallographischen Daten von (**11**) sind in Tabelle 21 enthalten, Tabelle 22 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung.

**Tabelle 21:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{15}\text{Ho}$ ( <b>11</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 910,5(2) b = 1010,8(2) c = 2276,6(2)
Winkel / °	$\beta = 104,921$ (3)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2024.7 (4)
Z	2
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	505,06
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	monokin, $P2_1/c$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,710
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	39,4
F(000)	980
Meßbereich / °	$3,70 \leq 2\Theta \leq 45,0$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-24 \leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	4480
Zahl der unabhängigen Reflexe; $R_M$	3857; 0,094
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	1.343
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,1968$ ; 3553
für alle Reflexe	$R_1 = 0,2315$ $wR_2^b = 0,2424$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 \cdot 10^6$	+1,844/-1,948

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;  
<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.



**Tabelle 22:** Ausgewählte Abstände /pm und Winkel /° zwischen Atomen von  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**). Standardabweichungen in Klammern.

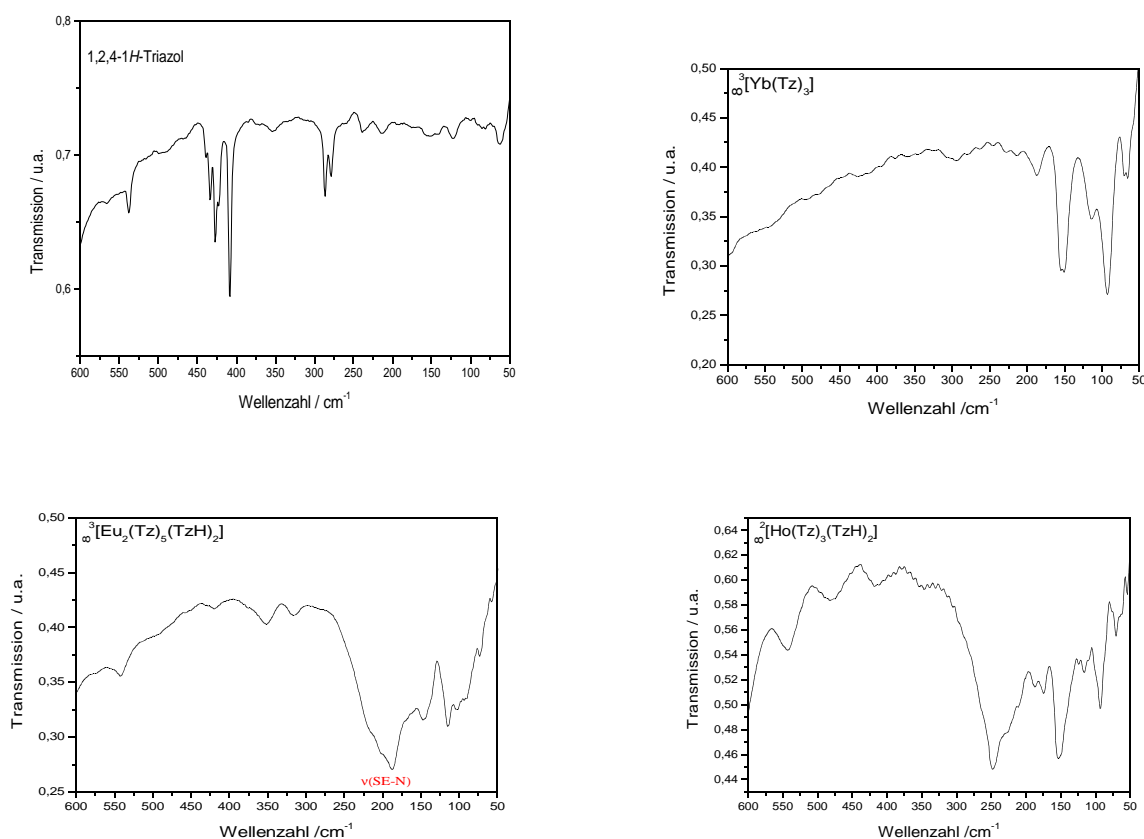
${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ ( <b>11</b> )	
Atome	Abstände/ pm
Ho-N1	238(4)
Ho-N2	251(4)
Ho-N4	248(4)
Ho-N7	250(4)
Ho-N8	237(5)
Ho-N10	260(3)
Ho-N13 <sup>[a]</sup>	249(4)
N-C (Bereich)	125(7)-139(6)
N-N (Bereich)	128(7)-134(6)
Ho-Ho <sup>[a]</sup>	691(5)
Atome	Winkel/°
N1-Ho-N2	32,5(4)
N1-Ho-N3	51,9(5)
N2-Ho-N4 <sup>[a]</sup>	80,3(2)
N7-Ho-N8	30,1(5)
N4-Ho-N5	77,5(3)
N8-Ho-N10 <sup>[b]</sup>	32,2(2)
N10-Ho-N13	103,1(2)

[a]: Symmetrieoperation I:  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ .

[b]: Symmetrieoperation II:  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ .

### 5.1.4. Spektroskopische Untersuchungen

Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse spektroskopisch zu bestätigen, wurden  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**),  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) und  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) anhand von MIR-, FIR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Im Fall der Verbindung (**9**) konnte kein Raman-Spektrum gewonnen werden, da die Probe Raman-inaktiv war. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 70-72 sowie in Tabelle 23 dargestellt. Für alle drei Verbindungen sind die FIR-Spektren in Abbildung 70 wiedergegeben. In den FIR-Spektren können Banden detektiert werden, die nicht dem 1,2,4-Triazol-Liganden zuzuordnen sind. Diese repräsentieren die SE-N-Streckschwingungen und liegen für alle drei Verbindungen im Bereich bekannter SE-N-Schwingungen [36, 108]. In der Verbindung  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**) wird eine Bande bei 187, 164 und 93  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, während Banden für die Verbindung  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei 210 und 188  $\text{cm}^{-1}$  und in der Verbindung  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) bei 250, 225, 210 und 190  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.



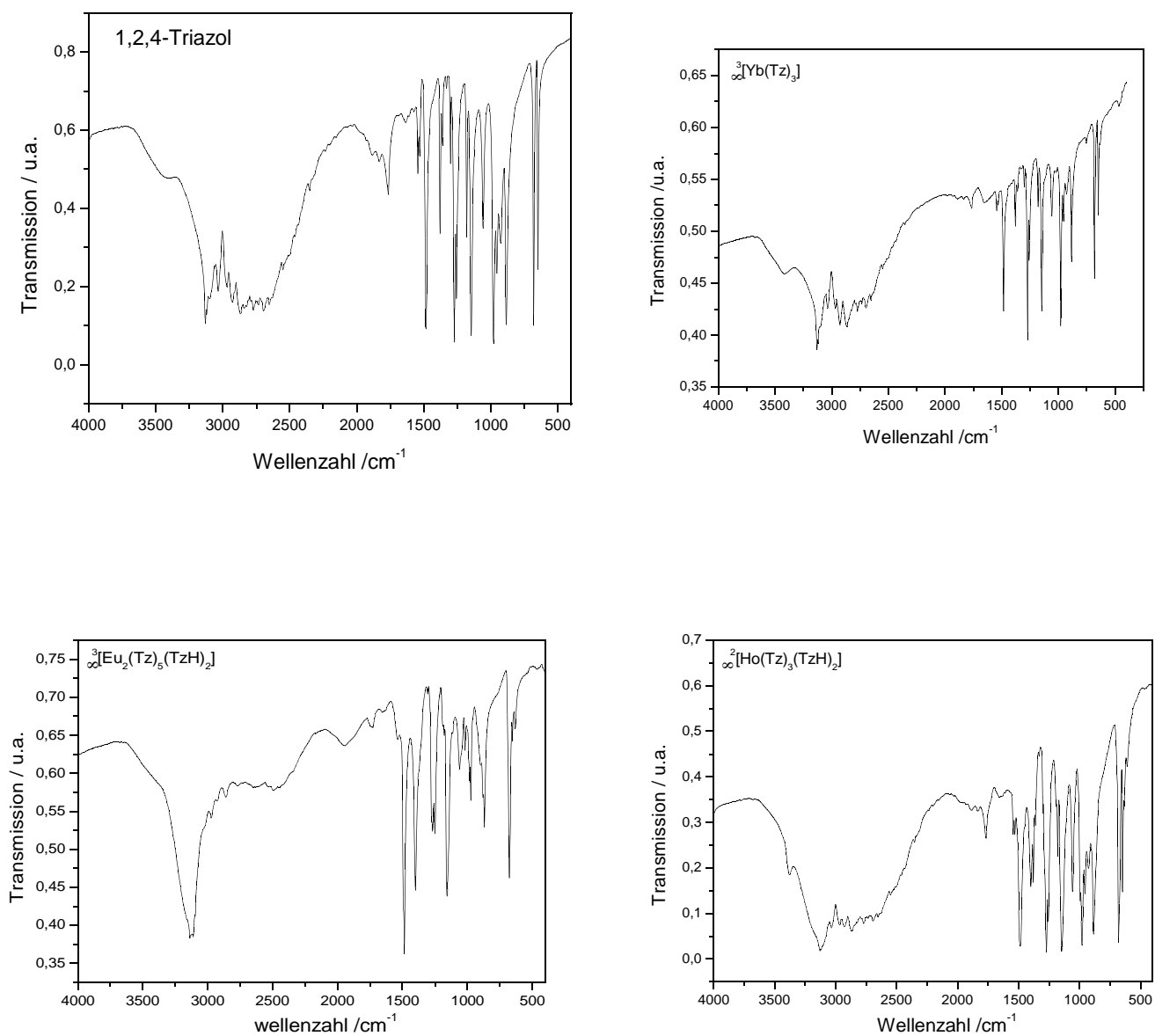
**Abbildung 70:** FIR-Spektren von 1H-1,2,4-Triazol,  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**),  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) und  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**). Im FIR-Spektrum wurden Banden detektiert, die nicht den Ligand-Schwingungen zuzuordnen sind.

**Tabelle 23:** Auswahl beobachteter MIR- und Raman aktiven Schwingungsbanden von 1*H*-1,2,4-Triazol, <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Yb(Tz)<sub>3</sub>] (**9**), <sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**10**) und <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**11**).

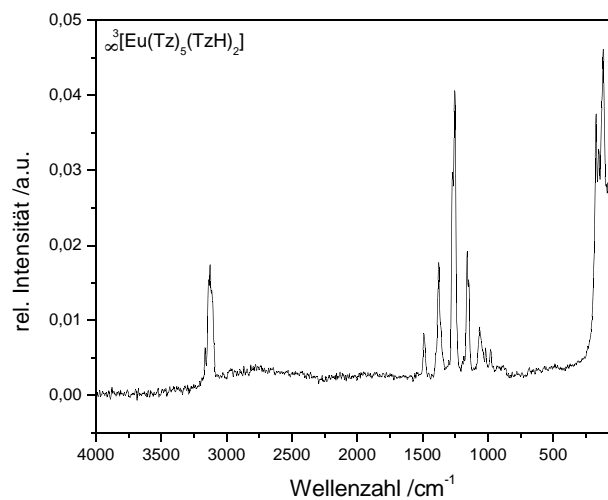
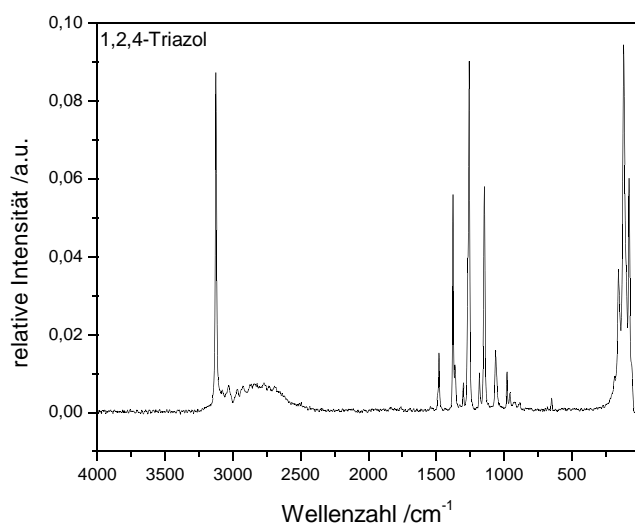
<b>1<i>H</i>-1,2,4-Triazol</b>		<b><sup>3</sup><sub>∞</sub>[Yb(Tz)<sub>3</sub>] (<b>9</b>)</b>		<b><sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (<b>10</b>)</b>		<b><sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (<b>11</b>)</b>	
MIR	Raman	MIR	Raman	MIR	Raman	MIR	Raman
/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>
<b>v(CH, NH)</b>							
3400 m		3348 w		3417 m		3420 s	
3129 m	3127vs	3130 m		3137 s	3164 w	3130 m	3127 m
3120 msh		3120 msh		3052 s	3127 s		
3034 m		3035 w					
2968 m		2967 w		2973 w			
2867 m		2865 m		2860 w		2865 s	
		3078 w					
2772 s	2771 s						
<b>v, δ(CC,CN)</b>							
<b>(5-Ring)</b>							
1884m							
1833s							
1765 w						1766 m	
		1544 w		1536 w			
1484 vs	1481 m	1484 s		1485 vs	1491 m	1485 vs	1484 s
				1400 s		1400 m	
1380 m	1377 m	1379 m			1377 s	1379 m	1376 s
1272 w	1301 s	1272 vs		1269 s	1270 s	1272 vs	
1257 m	1258 vs	1257 m		1250 s	1254 vs	1250 s	1257 m
1180 m	1182 m	1180 m				1180 m	
1147 w	1146vs	1147 s		1158 s	1159 s	1146 m	1146 s
<b>δ-C-N-H (5-Ring)</b>							
1057 m	1062 m	1058 m		1062 m	1062 m	1058 m	1060 s
				1019 m	1011 w		
981 vs	979 s	981 vs		983 m	979 w	980 vs	
955 m		955 m		973 m			
<b>885 vs</b>						885 m	

Der Vergleich von MIR und Raman-Spektrum von (**9**), (**10**) und (**11**) mit den Spektren des freien Liganden zeigt, daß die Bandenlagen der C-C- und C-N-Valenzschwingungen für (**9**) im Bereich von 1600-1480 cm<sup>-1</sup> hypsochrom verschoben, bzw. Banden aufgespalten sind (**9**): Selbiges ist für den Bereich von 1300-950 cm<sup>-1</sup> (Fingerprint-Bereich) zu beobachten, in dem zahlreiche Banden, die für aromatische N-Heterozyklen bekannt sind [108].

Die MIR-Spektren von **(9)**, **(10)** und **(11)** zeigen die charakteristischen, starken Banden im Bereich von 3200 bis 3450  $\text{cm}^{-1}$  der N-H-Valenzschwingung [109]. Diese Bandenlagen zeigen sich auch im MIR-Spektrum des freien 1,2,4-Triazols. In **(11)** findet man zusätzlich eine starke Verbreiterung im Bereich der N-H-Valenzschwingungen, was auf das Vorhandensein von N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. In Verbindung **(10)** ist eine solche Verbreiterung nicht zu beobachten, obgleich N-H-Gruppen des 1,2,4-Triazol-Moleküls in der Struktur zu finden sind. Im Fall der Verbindung **(9)** ist eine N-H-Valenzschwingung zu beobachten, obwohl keine N-H-Gruppen zugegen sind. Dies ist auf die bereits am Bulkprodukt pulverdiffraktometrisch nachgewiesene Verunreinigung mit 1,2,4-Triazol zurückzuführen.



**Abbildung 71:** MIR-Spektren von 1*H*-1,2,4-Triazol,  ${}^3\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**),  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) und  ${}^2\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) im Bereich von 4000 bis 450 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 72:** Raman-Spektren von 1*H*-1,2,4-Triazol und  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.1. Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Metallen mit 1,2,3-Triazol

### 6.1.1. Einleitung

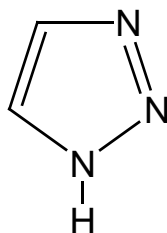
Wie der vorangegangene Abschnitt zeigt, kann die Hochtemperatur-Oxidation von Selten-Erd-Elementen mit 1,2,4-Triazol zu neuartigen Verbindungen führen. Die Synthesen mit dem unsubstituierten aromatischen 1,2,4-Triazol-Fünfring lieferten zwei-dimensionale Netzwerke der Formel  ${}^2_{\infty}[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$  (**11**) und dreidimensionale Netzwerke der Formel  ${}^3_{\infty}[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  (**9**) bzw.  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**). Im Hinblick auf eine systematische Untersuchung des Koordinationsverhalten von einfachen, unsubstituierten 3N-Heterozyklen mit drei Stickstoffatomen in einem aromatischen Fünfring, sollte der Einsatz von 1,2,3-Triazol als ein N-Heterozyklus mit drei benachbarten N-Atomen zu neuen Erkenntnissen führen.

Im Folgenden wird über die bisher gewonnen Ergebnisse der Umsetzungen von elementarem Europium mit 1,2,3-Triazol anhand der neu synthetisierten Verbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**), die in Form orange-gelber Kristalle vorliegt (siehe Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Mikroskopische Aufnahme (Vergrößerung: 20x) von Kristallen der Verbindung  ${}^3_{\infty}[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**).

1,2,3-Triazol wird hiernach durch Tz\*H abgekürzt, wobei beim entsprechenden Anionen das H<sup>+</sup> wegfällt.



**Schema 16:** Der aromatische 3-N-Ligand 1*H*-1,2,3-Triazol (1,2,3-Tz\*H = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, 1,2,3-Tz\*<sup>-</sup> = Triazol, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Die farblose Flüssigkeit 1,2,3-Triazol ist vor allem als optischer Aufheller für Fasern, Lacke und Kunststoffe [110] bekannt. Es gibt zahlreiche Hinweise auf die biologische Aktivität von Stoffen mit 1,2,3-Triazol-Struktur und ihre Verwendung in der Medizin [111-113]. In zunehmendem Maße werden 1,2,3-Triazol-Derivate auch als Agrochemikalien eingesetzt [114]. Das 1,2,3-Triazol (Schmelzpunkt: 23-25°C; Siedepunkt: 203°C/ 760 Torr) ist als amphotere Verbindung sowohl eine schwache Base (pK<sub>s</sub> = 1,17) als auch eine schwache Säure (pK<sub>s</sub> = 9,42). Es ist damit weniger basisch als Pyrazol (pK<sub>s</sub> = 2,53), aber in der Säurestärke mit Phenol (pK<sub>s</sub> = 10,0) und 1,2,4-Triazol (pK<sub>s</sub> = 10,26) vergleichbar [115]. Die Basizitätsabnahme bei den Azolen folgt der Reihe Imidazol > Pyrazol > 1,2,4-Triazol > 1,2,3-Triazol > Tetrazol [116].

### 6.1.2. Experimentelles

Die befüllte Ampulle wird in einen Röhrenofen gestellt, welcher über eine Computersteuerung zentralregulierbar ist. Durch Einstellen eines Temperaturprogramms wird die Temperatur im Ofen über mehrere Stunden erhöht, gesenkt oder gehalten.

$\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**):

Eu (0,5 mmol = 76 mg) und 1,2,3-Triazol (1,2,3-Tz\*H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH; 1,5 mmol = 104 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine evakuierte Duranglasampulle eingeschmolzen und in 5 h auf 120°C und in weiteren 210 h auf 190°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 160 h auf



110°C und in weiteren 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktion ergab helle, transparente, orange-gelbe Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) neben unreaktiertem Eu-Metall, Hg und 1,2,3-Triazol. Die Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

**Analyse:** C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> N<sub>24</sub> Eu<sub>3</sub>, M = 1002,37 g/mol<sup>-1</sup> (C 19,17 (19,17 berechnet), H 1,80 (2,12), N 33,34 (33,54)) %

**MIR (KBr):** (3324m, 3157s, 3138s, 3002w, 2928w, 2855w, 1654w, 1581w, 1508m, 1445w, 1435w, 1400m, 1236m, 1153m, 1113w, 1076vs, 964s, 869w, 796vs, 697m) cm<sup>-1</sup>

**FIR (PE):** (542m, 457w, 419w, 353w, 178w, 163w, 137w, 112w, 73w, 61m, 57w, 47w) cm<sup>-1</sup>

**Raman:** (3136vs, 3120ssh, 2656w, 1446m, 1434m, 1235m, 1209s, 1177m, 1155vs, 1123m, 1106m, 962w, 139vs, 115vs) cm<sup>-1</sup>

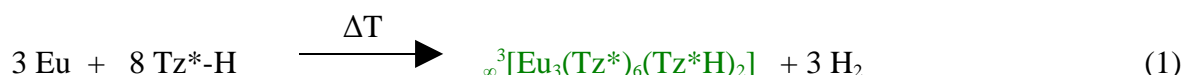
Ausbeute: 285 mg (87%)

Vor der Datensammlung wurden drei Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Nach der Auswahl eines geeigneten Einkristalls wurde eine Datensammlung bei 170 K durchgeführt.

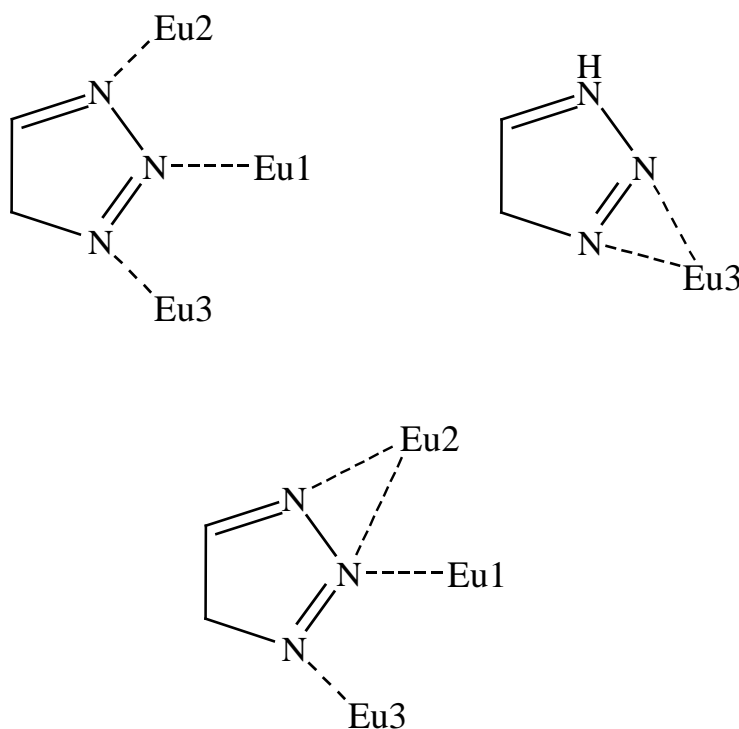
Die Strukturmodelle wurden mittels direkter Methoden erhalten [74], und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [75].  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P3_2$  mit den Gitterkonstanten  $a_{1,2} = 1349,3(1)$  pm,  $c = 1413,7(7)$  pm mit einem Flack-Parameter von -0,009 mit einer Standardabweichung von 0,0295. Da der Flack-Parameter innerhalb der Standardabweichung gleich 0 ist, kann man von der korrekten absoluten Struktur ausgehen. Eine racemische Verzwillingung ist nicht vorhanden. Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen.

### 6.1.3. Ergebnisse und Diskussion

Die direkte Umsetzung des Europium-Metalls mit 1,2,3-Triazol nach Gleichung (1) führte zu der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**), die eine helicale Struktur aufweist, in der die Helices miteinander in allen drei Raumrichtungen über die 1,2,3-Triazolat-Anionen verknüpfen. Ein solches neuartiges dreidimensionales SE-Netzwerk ist bisher in der Literatur nicht bekannt.



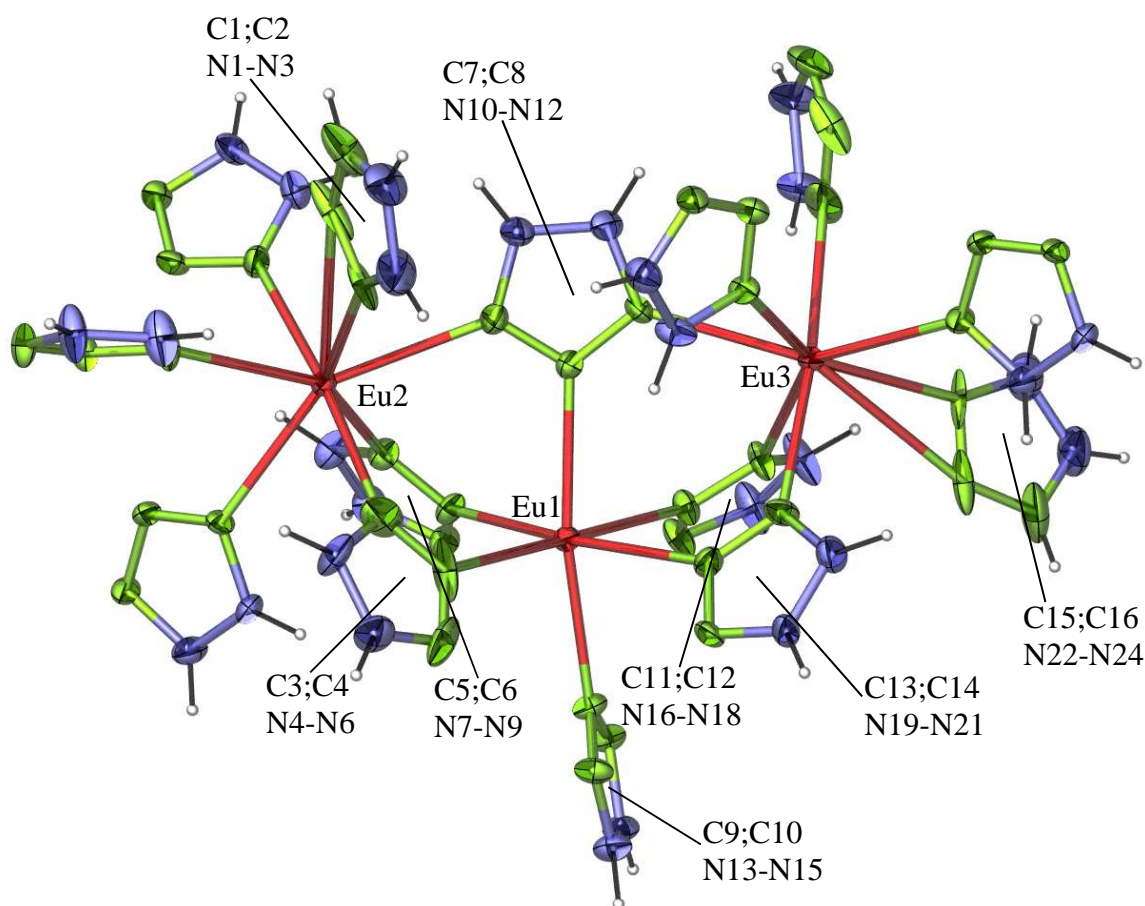
Die dreidimensionale Netzwerkstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) enthält zwei unterschiedlich geartete Koordinationspolyeder um Eu. Es werden sowohl verzerrte Oktaeder mit C.N. = 6 (Eu1) als auch verzerrte pentagonale Bipyramiden mit C.N. = 8 (Eu2 und Eu3) als Koordinationspolyeder gefunden. Eine Koordinationszahl von 8 in einer pentagonalen Bipyramide wird erreicht, indem man den Mittelpunkt der Verbindungslinie zwischen den benachbarten Stickstoffatomen im Liganden als eine Ecke des Koordinationspolyeders betrachtet. Dies ist in Abbildung 75 verdeutlicht. Die 1,2,3-Triazolat-Anionen bzw. 1,2,3-Triazol-Moleküle realisieren in einer  $\eta^1$ - und einer  $\eta^2$ -Verknüpfung drei unterschiedliche Koordinationsmodi, die Schema 13 dargestellt sind.



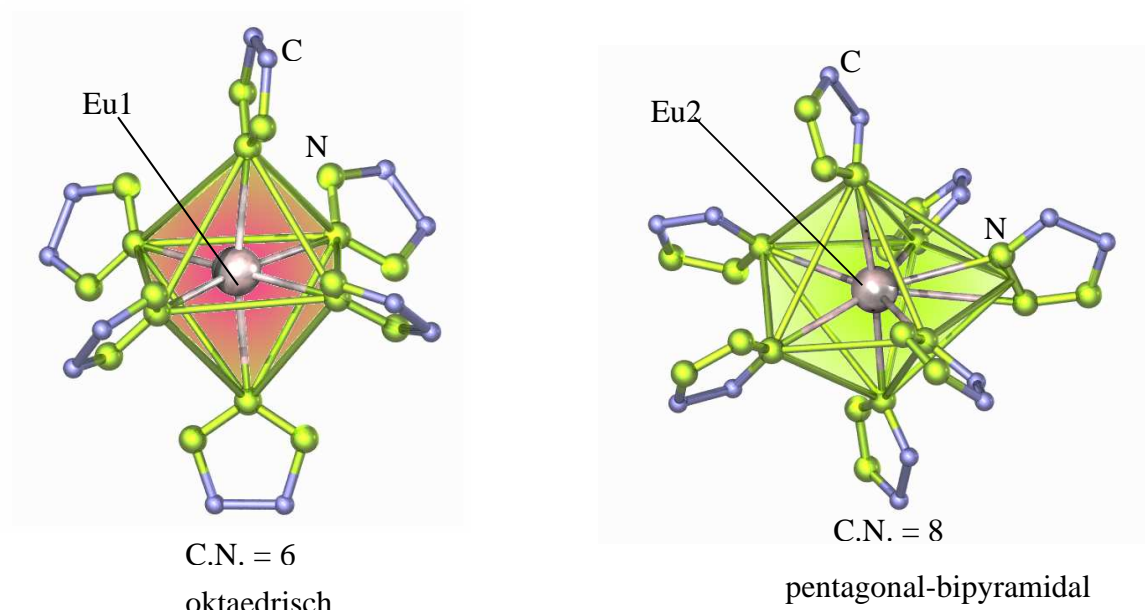
**Schema 17:** Schematische Darstellung der beobachteten Koordinations-Modi im Selten-Erd-1,2,3-Triazolat  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**).

### 6.1.3.1. Kristallstruktur von $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ (12)

Die Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (12) mit zweiwertigem Eu, bildet ein dreidimensionales Netzwerk, welches von Helices aufgebaut wird, die entlang der  $3_2$ -Schraubachsen in c-Richtung verlaufen. Den Grundbaustein dieser Helices bildet die in Abbildung 76 durch einen roten Kreis markierte Einheit. Dieser Baustein enthält drei kristallographisch unterschiedliche Eu-Atome (Eu1, Eu2 und Eu3) mit ihren untereinander verknüpften Koordinationspolyedern (Abbildung 74). Der Aufbau der Polyeder ist in Abbildung 75 dargestellt. Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, handelt es sich für Eu1 um ein verzerrtes Oktaeder aus sechs 1,2,3-Triazolat-Anionen und für die Europiumatome auf den Lagen Eu2 und Eu3 jeweils eine pentagonale Bipyramide von sieben 1,2,3-Triazolat-Anionen aufgespannt.



**Abbildung 74:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (12) mit den drei unterschiedlichen Eu-Lagen. Die Darstellung entspricht einer Aufenthalts-wahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.



**Abbildung 75:** Das Koordinationspolyeder in Form eines Oktaeders um das Eu1 mit C.N. = 6 (links), und das Koordinationspolyeder in Form einer pentagonalen Bipyramide um das Eu2 bzw. Eu3 mit C.N. = 8 (rechts) in der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{tz}^*)_6(\text{tzH}^*)_2]$  (**12**).

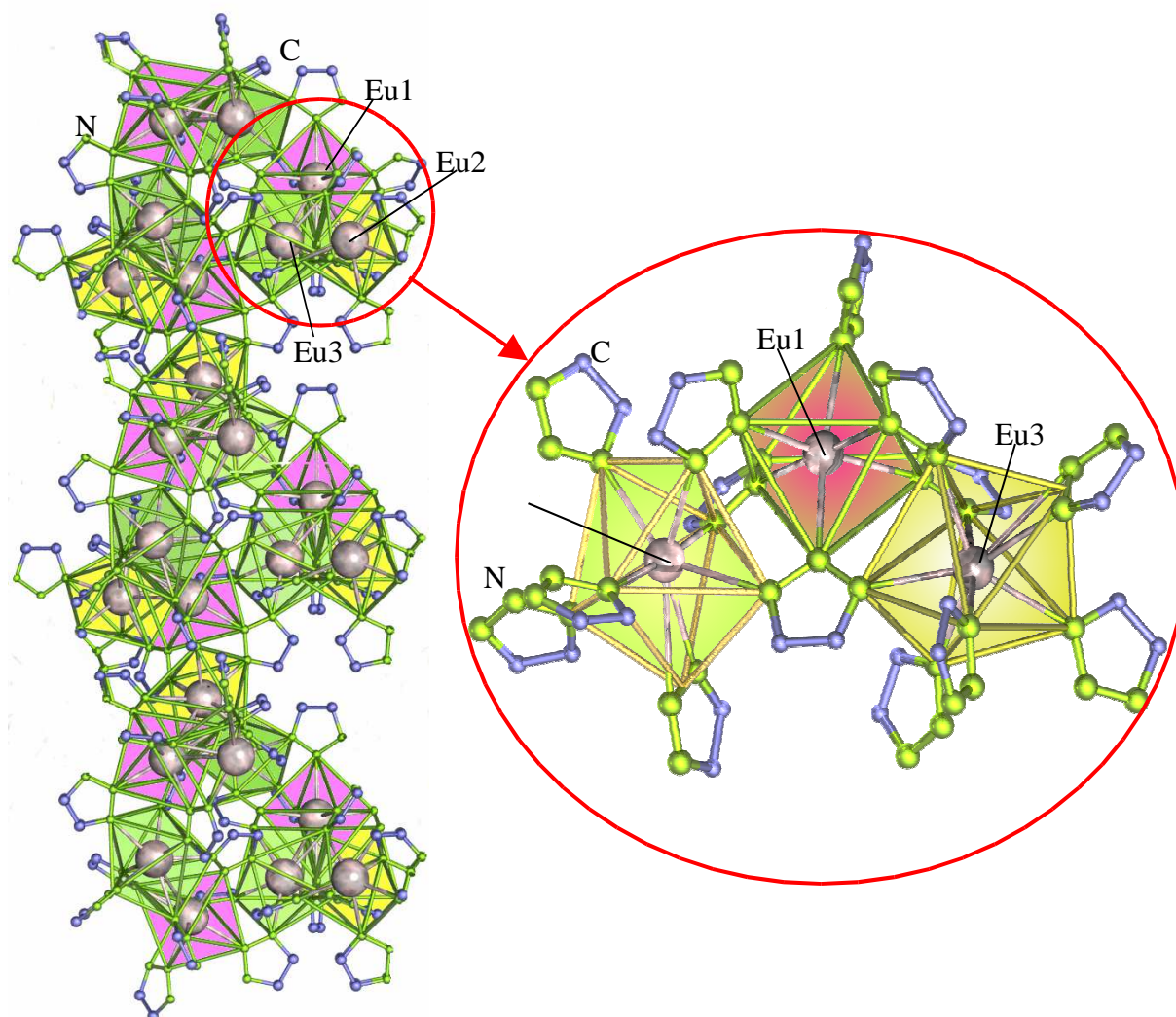
An Eu1 koordinieren die Triazolat-Anionen mit jeweils sechs  $\mu\text{-}\eta^1$ -gebundenen Stickstoff-Atomen der Triazolat-Anionen. In der Koordinationsweise von Eu2 sowie Eu3 sind die Europium-Atome jeweils von sechs  $\mu\text{-}\eta^1$ -gebundenen Stickstoff-Atomen der Triazolat-Anionen und einem  $\eta^2$ -gebundenen Stickstoff-Atom der 1,2,3-Triazol-Moleküle umgeben.

Der Eu-N-Abstandsbereich für die 1,2,3-Triazolat-Anionen liegt für alle Eu-Lagen der  $\eta^2$ -Koordination zwischen 261(2)-277(2) pm und die Eu-N-Abstände für die  $\eta^1$ -Koordination durch die 1,2,3-Triazol-Moleküle zwischen 258(2)-268(2) pm. Dies im Einklang mit anderen vergleichbaren Verbindungen: in der in dieser Arbeit dargestellten gemischtvalenten Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) mit 1,2,4-Triazol(at)-Liganden werden  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -N-Abstände von 255(3) bis 281(3) pm beobachtet.

Innerhalb eines Grundbausteins verknüpfen die Polyeder in der Weise, dass das Eu1-Oktaeder zwischen zwei pentagonalen Bipyramiden um Eu2 und Eu3 liegt. Über die pentagonalen Bipyramiden verknüpfen die Grundbaueinheiten über die 1,2,3-Triazolat-anionen ( $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Verknüpfung), so dass durch gegenseitige Verdrillung der Bausteine eine helicale Anordnung entsteht. Abbildung 76 zeigt einen Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**), wobei zur Verdeutlichung der aus drei Eu-Atomen aufgebauten Grundbaustein hervorgehoben wurde. Die unterschiedliche Farbgebung der drei

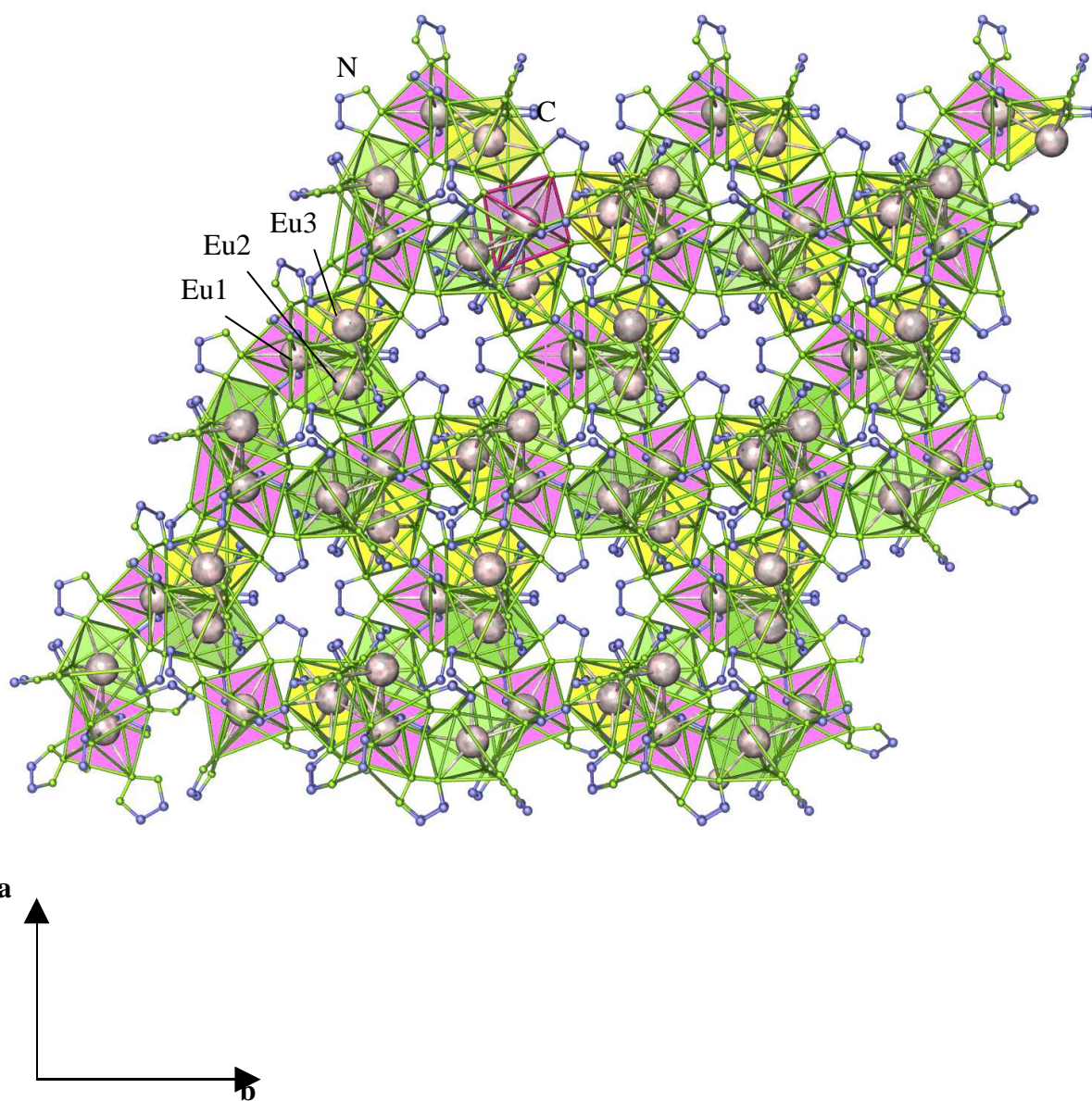
Koordinationspolyeder eines Grundbausteins der Helix dienen dazu, die gegenseitige Verdrillung der Grundbausteine entlang der Helix verfolgen zu können.

Die kristallographischen Daten von **(13)** sind in Tabelle 24 enthalten. Tabelle 25 enthält ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung, Abbildung 77 zeigt die Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{tz}^*)_6(\text{tzH}^*)_2]$  (**12**) mit Blick entlang [001].



**Abbildung 76:** Ausschnitt aus einer der Helices in **(12)**, die zu einer netzwerkartigen Struktur in  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) verknüpfen. Der Grundbaustein der Helix ist durch den roten Kreis hervorgehoben. Durch die unterschiedliche Einfärbung der drei Polyeder einer Baueinheit wird die gegenseitige Verdrillung dieser Grundbaueinheiten entlang der Helix auf der linken Seite der Abbildung deutlich.





**Abbildung 77:** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) mit  $\text{TzH}^* = 1,2,3\text{-Triazol}$ ,  $\text{Tz}^* = 1,2,3\text{-Triazolat-Anion}$ .

**Tabelle 24:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_{24}\text{Eu}_3$ ( <b>12</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	$a_{1,2} = 1349,3(1)$ $c = 1413,4(7)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2228,6(4)
Z	1
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{gmol}^{-1}$	1002,3(2)
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	trigonal, $P3_2$
Dichte, berechnet / $\text{gcm}^{-3}$	2,241
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	63,1
F(000)	1413
Meßbereich / °	$3,76 \leq 2\Theta \leq 59,23$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-19 \leq l \leq 19$
Zahl der gemessenen Reflexe	8231
Zahl der unabhängigen Reflexe	4617
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Flack x (Standardabweichung)	-0,009 (0,0295)
Goodness-of-fit in $F^2$	1,061
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,049$ ; 7601
für alle Reflexe	$R_1 = 0,054$ $wR_2^b = 0,073$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 * 10^6$	+ 1,41/ 0,93

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 25:** Ausgewählte Abstände/ pm und Winkel/ ° zwischen Atomen von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**). Standardabweichungen in Klammern.

$\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ ( <b>12</b> )			
Atome		Abstände/ pm	
Eu1-N5	266(2)	Eu2-N19	261(2)
Eu1-N9 <sup>[a]</sup>	262(2)	Eu2-N18	277(3)
Eu1-N11	262(2)	Eu2-N22	258(2)
Eu2-N8	272(1)	Eu2-Eu3	454(4)
Eu2-N14	266(2)	C-C (Bereich)	129(2)-173(3)
Eu2-Cent1	284	N-C (Bereich)	114(4)-154(3)
Eu3-N2	264(2)	N-N (Bereich)	115(5)-138(4)
Eu3-N4	273(2)		
Eu3-N16	269(2)		
Eu3-Cent2	286		

Atome		Winkel/°
N1-Eu1-N2		25,5(4)
N2-Eu1-N9 <sup>[a]</sup>		117,2(5)
N1-Eu1-N7		82,4(4)
N2-Eu1-N7		68,6(5)
N11-Eu3-N12		48,7(4)
N11-Eu3-N15 <sup>[b]</sup>		58,8(5)
N15-Eu3-N16		131,9(4)
N18-Eu2-N20		86,9(4)
N18-Eu2-N19		109,6(5)
N10-Nd-N11		63,3(5)

[a] : -y+1, x-y, z-1/3

[b] :-x+y, -x, z+1/3

Cent1: Centroid der zwei Atome N25 und N27; Cent2: Centroid der zwei Atome N19 und N23.

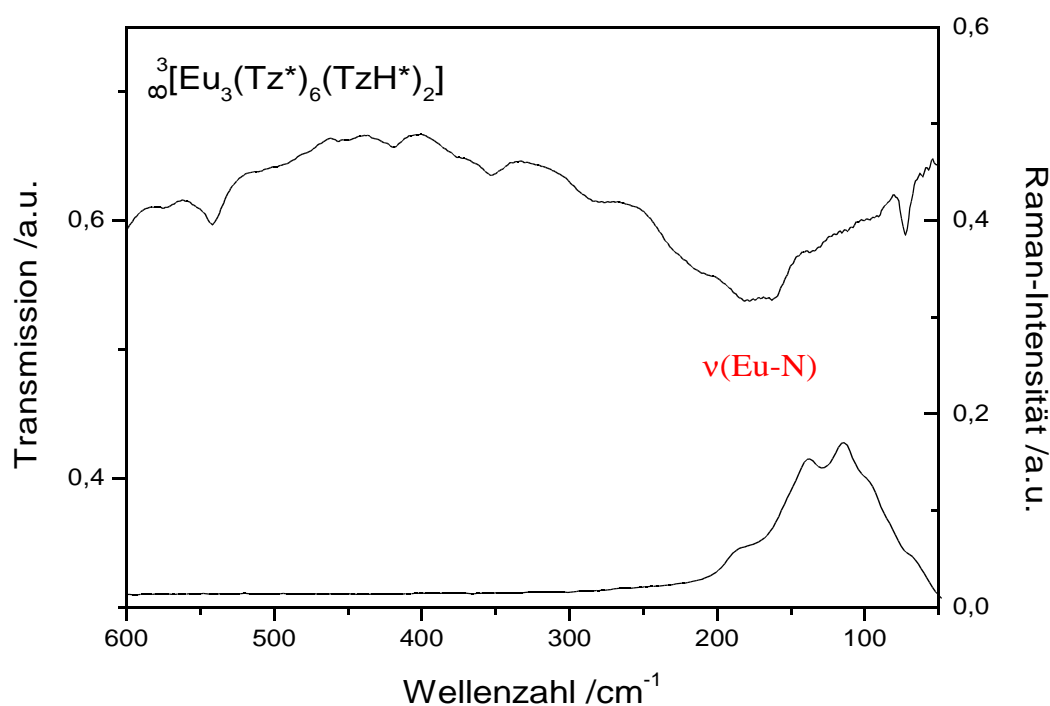


#### 5.1.4. Spektroskopische Untersuchungen

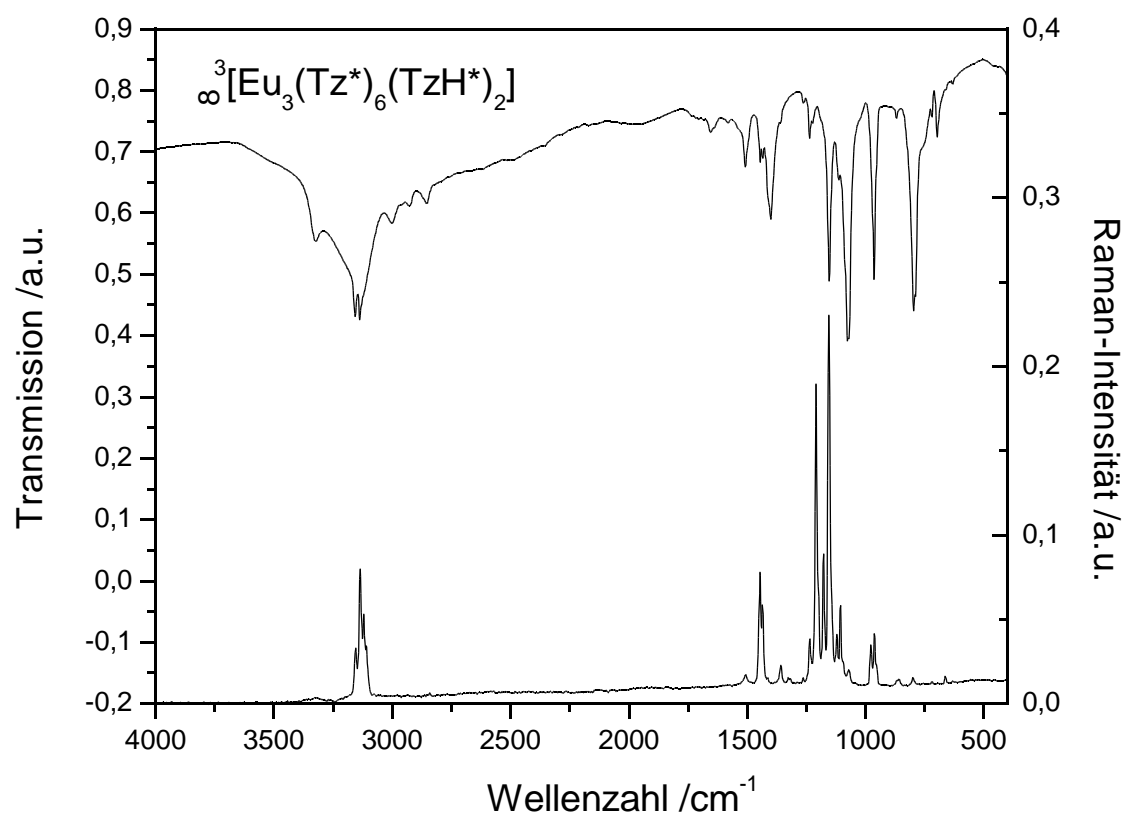
Da 1,2,3-Triazol bei Raumtemperatur flüssig ist, konnten keine Vergleichsspektren zur Verbindung **(13)** aufgenommen werden. Allerdings ist die Lage der Banden der SE-N-Streckschwingung bei 219, 178 und 163  $\text{cm}^{-1}$  mit denen der 1,2,4-Triazol-Selten-Erd-Verbindung  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) bei 210, 188 und 147  $\text{cm}^{-1}$  vergleichbar. Abbildung 78 gibt die beobachteten Schwingungsbanden in dem betreffenden Bereich wieder.

Der Vergleich der MIR-Spektren von **(12)** mit den Spektren von der 1,2,4-Triazol-Selten-Erd-Verbindung  ${}^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) zeigen die charakteristischen, starken Banden im Bereich von 3200 bis 3450  $\text{cm}^{-1}$  der N-H-Valenzschwingung [108].

Das Raman-Spektrum zeigt prinzipiell dieselben Peakgruppen wie das IR-Spektrum, jedoch erwartungsgemäß mit unterschiedlichen Intensitäten (siehe Abbildung 79). Aufgrund der eigenschaften des flüssigen Liganden sind FIR und Raman von verminderter Auflösung.



**Abbildung 78:** Raman-Spektrum (unten) und FIR-Spektrum (oben) von  ${}^3\infty[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) im Bereich von 600 bis 50  $\text{cm}^{-1}$ ; die Eu-N-Streckschwingungen liegen typischerweise im Bereich von 230 bis 170  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten.

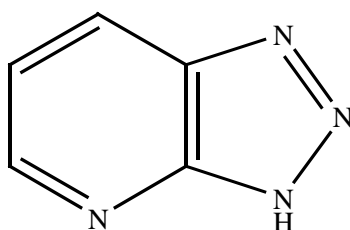


**Abbildung 79:** Raman-Spektrum (unten) und MIR-Spektrum (oben) von  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7.1. Hochtemperatur-Oxidation mit 1,2,3-Triazolopyridin

### 7.1.1. Einleitung

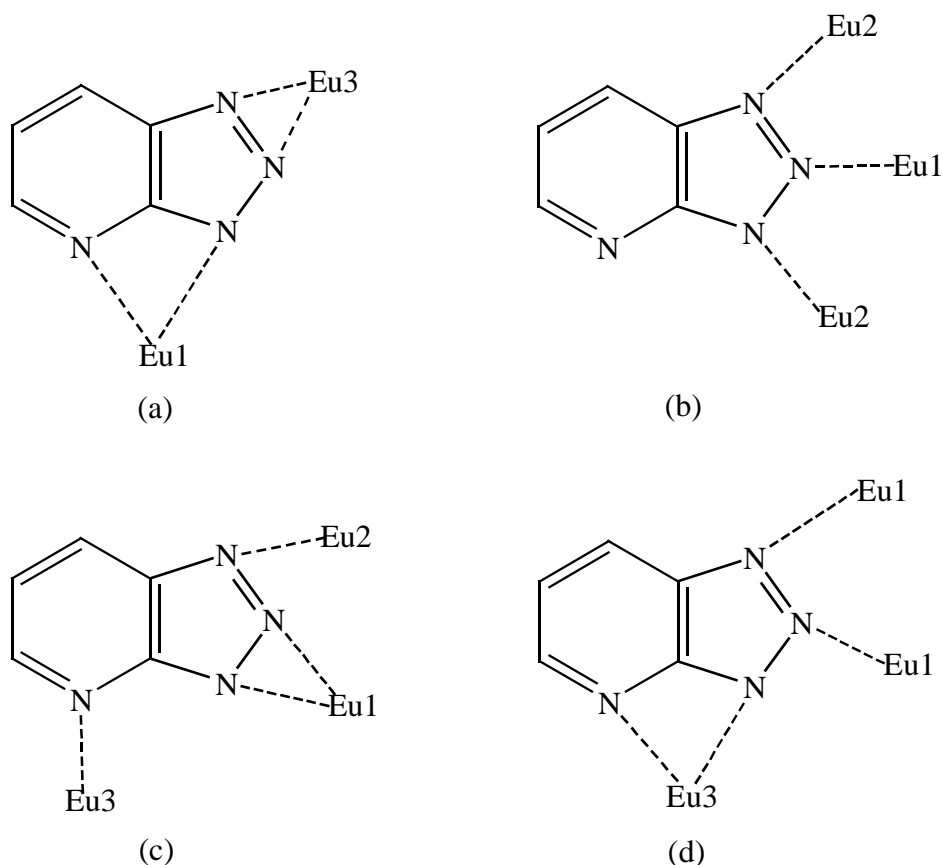
Im folgenden Abschnitt werden die Synthese, die Eigenschaft und Struktur einer ersten Europium-1,2,3-Triazolopyridin-Verbindung beschrieben. Als Alternative zu den einfachen unsubstituierten Triazolen wurden Hochtemperatur-Oxidations-Synthesen mit 1*H*-1,2,3-Triazolo-[4,5-*b*]pyridin (1,2,3-Tzpy) und Europium-Metall durchgeführt. Bei diesem Liganden handelt es sich um ein Molekül, das vier Stickstoff-Atome (drei Stickstoff-Atome im Fünfring und ein Stickstoff-Atom im Sechsring) aufweist. Der Grund für die Auswahl dieser Triazol-Derivate ist in erster Linie die hohe Anzahl an Stickstoff-Atomen, die neuartige Koordinationen erwarten lässt. Außerdem stellt dies eine Erweiterung der systematischen Untersuchung des Koordinationverhaltens von Triazol-Derivaten an Selten-Erd-Element dar und schließt sich an die Untersuchung der 3*N*-Heterozyklen an. Wie bei Benzotriazol reicht die Azidität am N-Atom aus, um mit Selten-Erd-Metallen in einer Redoxreaktion die entsprechenden Selten-Erd-Triazolopyridin-Komplexe zu bilden ( $pK_a = 10,6$ ) [117]. Das Anion hat mehrere Möglichkeiten, um an das Metallkation zu koordinieren. Anhand der Kristallstrukturen der Produkte sollte die Bindungsart in den Komplexen untersucht werden. In diesem Abschnitt wird über die bisher gewonnen Erkenntnisse der Umsetzungen von Europium-Metall mit 1,2,3-Triazolopyridin berichtet.



**Schema 17:** Der aromatische Ligand 1*H*-1,2,3-Triazolo-[4,5-*b*]pyridin (1,2,3-TzpyH,  $C_5H_4N_4$ ; 1,2,3-Tzpy $^-$ ,  $C_5H_3N_4^-$ ).

Die Umsetzung von Europium-Metall mit 1,2,3-Tzpy führte zur ersten homoleptischen 1,2,3-Triazolopyridin-Verbindung, die darüber hinaus eine netzwerkartige Struktur mit der Zusammensetzung  $\infty^3[Eu(Tzpy)_2]$  (**13**) hat.

In der hier vorgestellten Verbindung verwirklicht das 1,2,3-Triazolopyridinat-Anion drei unterschiedliche Koordinationszahlen von 8, 9 und 12 um die verschiedenen Europium-Atome. Diese neuartige Koordinationsweise in einem dreidimensionalen Netzwerk war bisher in der Literatur nicht bekannt. Zusätzlich zeigt diese Verbindung vier verschiedene Koordinationsmodi (siehe Schema 18).



**Schema 18:** Schematische Darstellung der beobachteten Koordinations-Modi in dem Europium-Triazolopyridinat  $\infty[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**).

Zunächst wurden mit Hochtemperatur-Oxidations-Synthese solvensfreie Umsetzungen des Europium-Metalls mit 1,2,3-Triazolopyridin durchgeführt (Gleichung (1)). Als Produkt wurde ein glasartiger, rotbrauner Festkörper erhalten, so dass Temperschritte mit Heiz- und Abkühlprogrammen an die eigentliche Reaktion angeschlossen wurden, um das röntgenamorphe Produkt dieser Reaktion zu kristallisieren. Nachdem auf diese Weise ebenfalls kein kristallines Produkt erhalten werden konnte, wurde die gleiche Reaktion durchgeführt, mit dem Unterschied, dass Pyridin als Lösungsmittel verwendet wurde. Das 1-N-heterozyklische Pyridin kann dabei nicht als Oxidationsmittel an der Reaktion teilnehmen,

steht aber dennoch als potentieller Ligand zur Koordination zur Verfügung und konkurriert damit mit dem 1,2,3-Triazolopyridin um die Koordination an das Eu-Kation. Dies stellt einen interessanten Aspekt im Vergleich zu der in Kapitel 4 erhaltenen Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_2\text{Py}]$  (7) dar, bei der das Lösungsmittel Pyridin in die Koordination von  $\text{La}^{\text{III}}$  eingebaut wird. Nach der beschriebenen Umsetzung gelingt es, gelbe Kristalle der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13) zu isolieren (Gleichung (2)).



### 7.1.2. Experimentelles

$\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13):

Eu (0,5 mmol = 76 mg), 1,2,3-Triazolopyridin (TzpyH,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ ; 1,5 mmol = 180 mg) und Pyridin (Py,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; 7,5 mmol = 600 mg) sowie etwas Hg (0,1 mmol = 20 mg) wurden in eine Duran-Glas-Ampulle gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter flüssigem Stickstoff ausgefroren, da Pyridin flüssig und flüchtig ist. Zum Einkondensieren von Argon wurde die Ampulle mit Hilfe einer Vakuum-Linie evakuiert. Dieser Vorgang wird dann dreimal wiederholt. Das Reaktionsgemenge wurde in 4 h auf 100°C und danach in 100 h auf 190°C aufgeheizt und 144 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 400 h auf 90°C und in weiteren 13 h auf Raumtemperatur abgekühlt. In der rötlichen Lösung waren orange, transparente Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13). Die orangen Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13) sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13)

**Analyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{Eu}$ ,  $M = 390,17 \text{ g/mol}^{-1}$  (C 35,57 (35,36 berechnet), H 1,47 (1,77), N 26,44 (28.71)) %

**MIR (KBr):** (3135m, 1590m, 1568m, 1517w, 1480w, 1438m, 1402vs, 1343w, 1300m, 1255m, 1176m, 1154m, 1131m, 1111m, 981m, 925w, 802m, 780vs, 704m, 650m, 595w, 563m, 459m)  $\text{cm}^{-1}$

**FIR (PE):** (594m, 562s, 458s, 442w, 417w, 404w, 288w, 249w, 156vs)  $\text{cm}^{-1}$

**Raman:** aufgrund der dunklen roten Farbe Raman-inaktiv

### 1,2,3-Triazolopyridin

**MIR (KBr):** (3150w, 3080w, 2920s, 2850s, 1590m, 1518s, 1465vs, 1432m, 1403m, 1385m, 1340w, 1285m, 1193m, 1087w, 983m, 928m, 812w, 782vs, 650m, 560m, 455w)  $\text{cm}^{-1}$

**FIR (PE):** (576m, 552s, 451s, 439m, , 280w, 156m, 122m, 88w)  $\text{cm}^{-1}$

Vor der Datensammlung wurden drei Kristalle von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) auf einem IPDS-II-Diffraktometer zur Bestimmung der Kristallgüte untersucht. Nach der Auswahl eines geeigneten Einkristalls wurde eine Datensammlung bei 170 K durchgeführt.

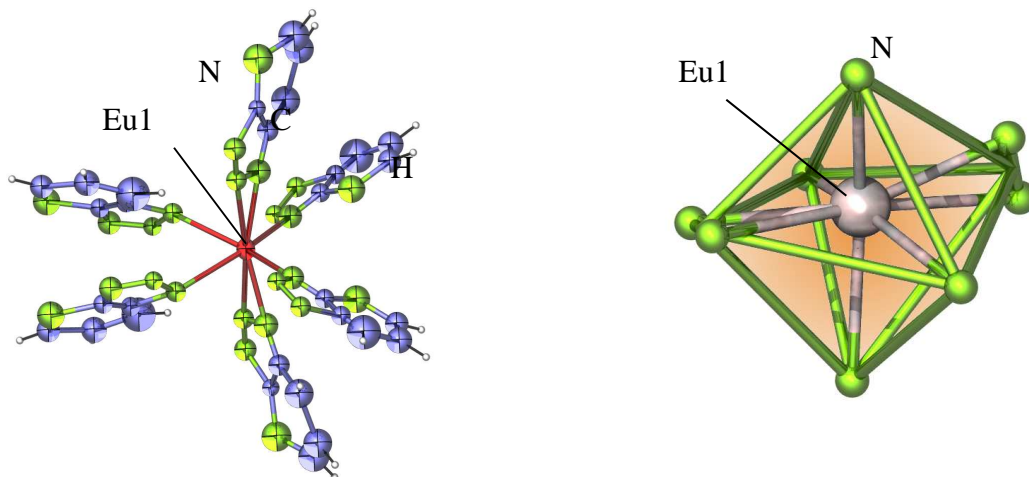
Das Strukturmodell wurde mittels direkter Methoden erhalten [74], und sämtliche Nicht-H-Atome der Verbindungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert [75].  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Indizierung des vermessenen reziproken Gitters des Kristalls von (**13**) mit Hilfe des Programms RECIPE ergab eine rhomboedrische Zelle ( $a = 1410$  (2) pm,  $b = 1410$  (2) pm,  $c = 6940,5$  (3) pm;  $\gamma = 120$  (1)).

## 7.1.3. Ergebnisse und Diskussion

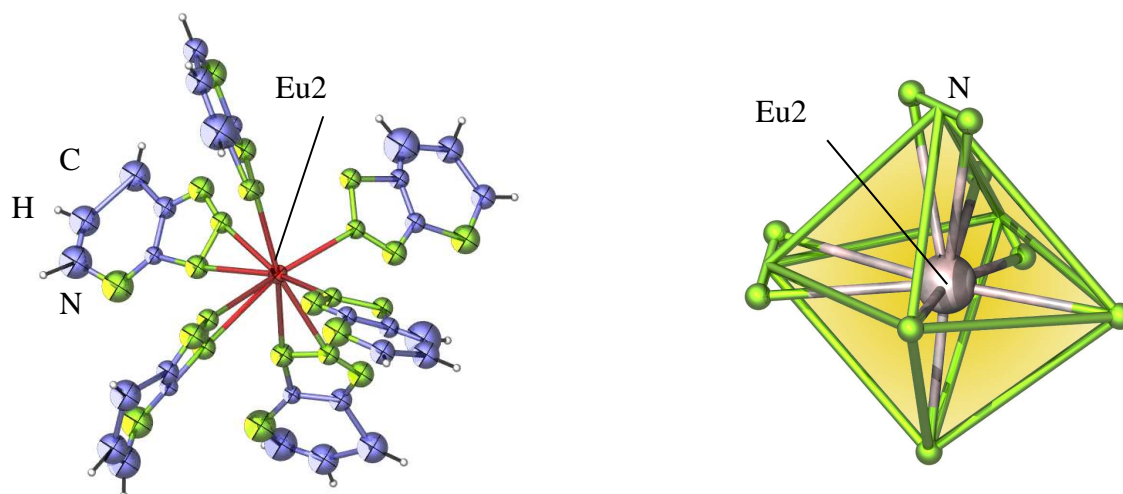
### 7.1.3.1. Kristallstruktur von $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ (**13**)

In der Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  ( $\text{Tzpy} = 1,2,3\text{-Triazolopyridin}, \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4^-$ ) (**13**), in der Europium ausschließlich zweiwertig vorkommt, liegt ein homoleptisches dreidimensionales Netzwerk vor. Zwei Merkmale sind hier zu erwähnen: Einmal treten in der Verbindung drei verschiedene N-Koordinationszahlen um die Europiumatome auf. Bemerkenswert ist, dass neben den Koordinationszahlen von 8 und 9 auch eine C.N. von 12 erreicht wird. Europium ist dabei ikosaedrisch von zwölf Stickstoffatomen aus sechs 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen umgeben. Dabei wird von jedem dieser Anionen jeweils ein N-Atom aus dem Pyridin-Ring und eines aus dem Triazol-Ring zur Verfügung gestellt. Eine solch hohe N-Koordinationszahl

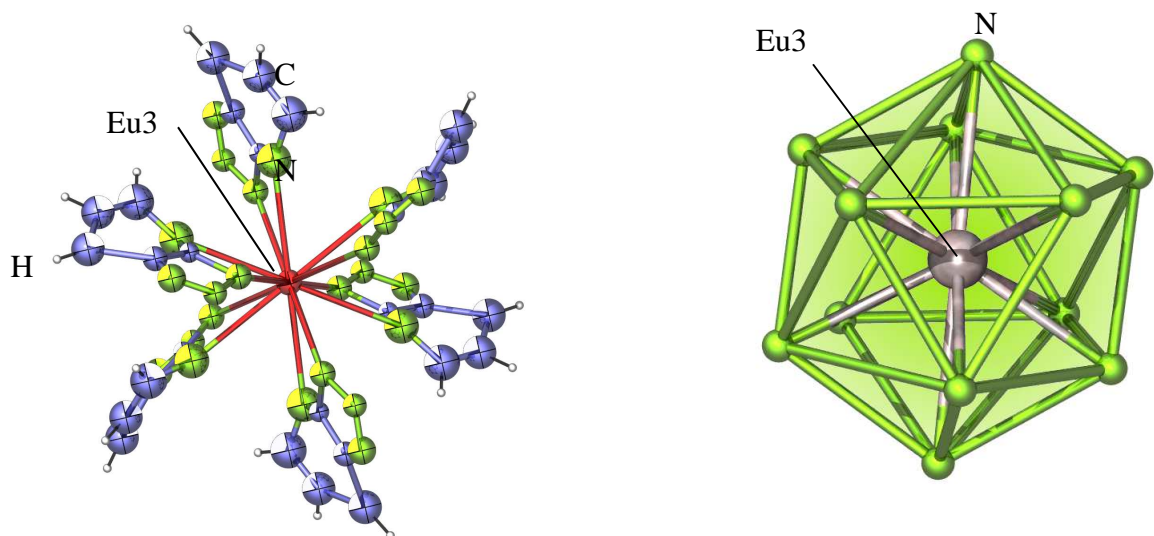
um eine Selten-Erd-Kation ist ungewöhnlich, und es finden sich nur wenige Beispiele in der Literatur, wie das  ${}^{\infty}[\text{Ho}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$  [49], in der eine C.N. von 12 erreicht wird. In der genannten Verbindung wird Holmium von einem verzerrt hexagonal-antiprismatischem Koordinationspolyeder umgeben. Die Abbildung 83 zeigt einen Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur von  ${}^{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ , in der Eu sowohl verzerrte Oktaeder mit C.N. = 8 (Eu1) und C.N. = 9 (Eu2) als auch verzerrte Ikosaeder mit C.N. = 12 (Eu3) als Koordinations-Polyeder aufweist.



**Abbildung 80:** Die Koordination der Eu1-Atome durch acht N-Atome von sechs 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen in der Verbindung  ${}^{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) (links) und das verzerrte Oktaeder aus Stickstoffatomen um Eu1 (rechts). Die Darstellung links entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.

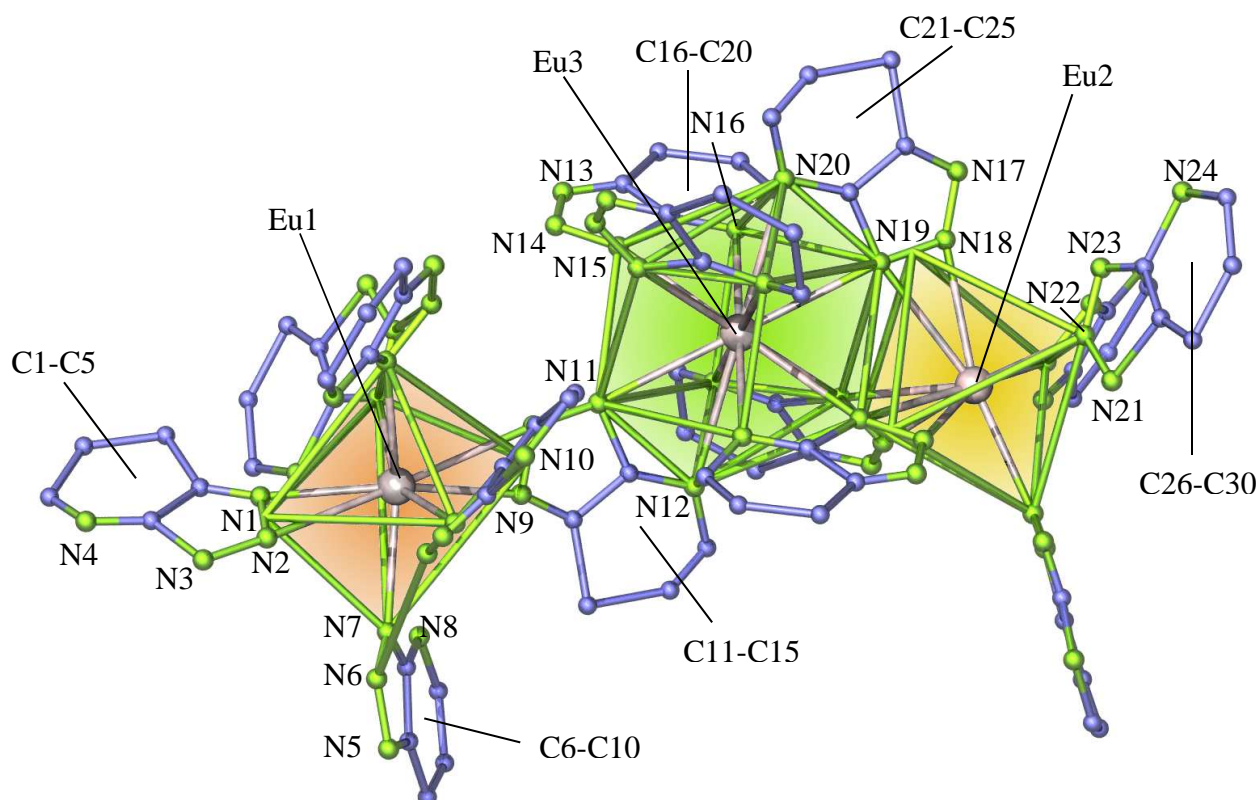


**Abbildung 81:** Die Koordination der Eu2-Atome durch neun N-Atome von sechs 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen in der Verbindung  ${}^{\infty}[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) (links) und das verzerrte Oktaeder aus Stickstoffatomen um Eu2 (rechts). Die Darstellung links entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.



**Abbildung 82:** Die Koordination der Eu<sup>3+</sup>-Atome durch zwölf N-Atome von sechs 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen in der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) (links) und das verzerrte Ikosaeder aus Stickstoffatomen um Eu<sup>3+</sup> (rechts). Die Darstellung links entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.





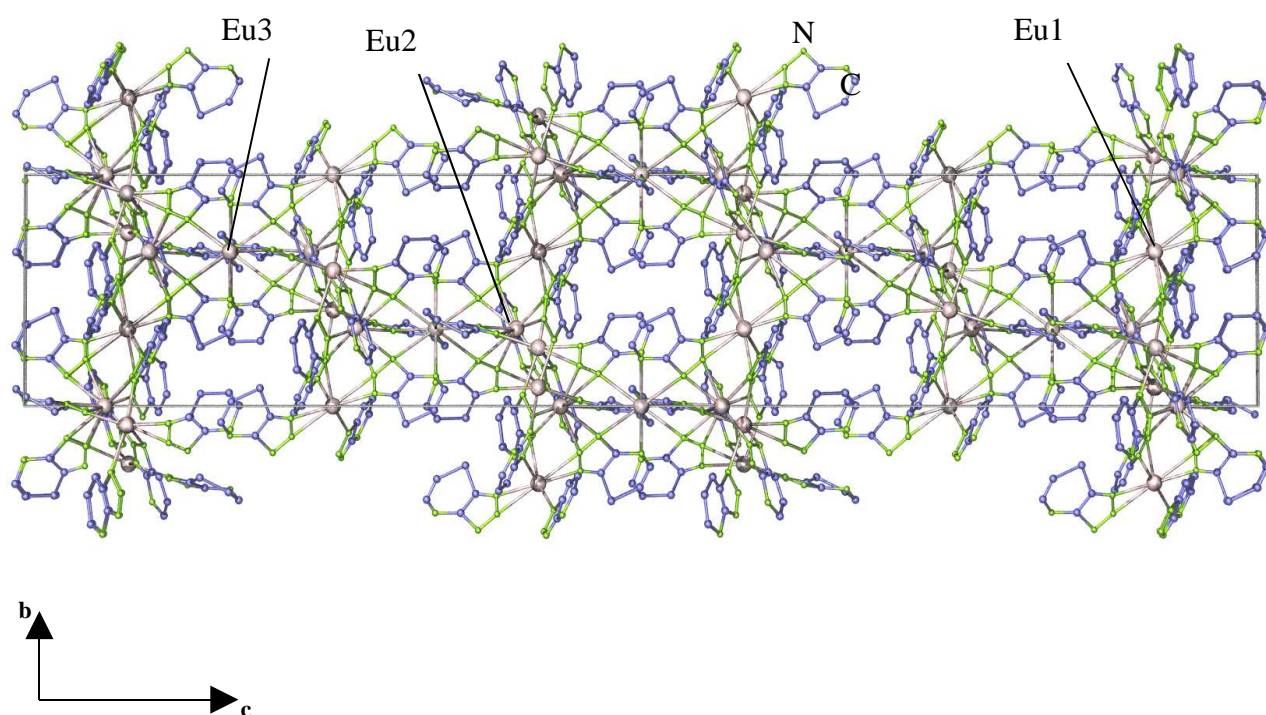
**Abbildung 83:** Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ . Die Struktur zeigt drei unterschiedliche Stickstoff-Koordinationszahlen um die betreffenden Europium-Atome, wobei die entsprechenden Koordinationspolyeder zwei verzerrte Oktaeder um Eu1 und Eu2 und ein verzerrtes Ikosaeder um Eu3 sind. Die N-N-Verbindungslinien repräsentieren keine Bindungen.

Eu1 wird von zwei  $\mu\text{-}\eta^2$ -gebundenen Stickstoff-Atomen und von vier  $\mu\text{-}\eta^1$ -gebundenen Stickstoff-Atomen des Triazolopyridinat-Fünfrings umgeben. Eu2 weist ebenfalls ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder auf, jedoch mit einer C.N. von neun. Dies wird durch eine Koordination von drei  $\mu\text{-}\eta^2$ -gebundenen Stickstoff-Atomen des Triazolopyridinat-Fünfrings und drei  $\mu\text{-}\eta^1$ -gebundenen Stickstoff-Atomen des mittleren Stickstoff-Atoms des Triazolopyridinat -Fünfrings erreicht. Die Atome auf der Eu3-Lage sind von sechs  $\mu\text{-}\eta^2$ -gebundenen Stickstoff-Atomen umgeben. Die Stickstoff-Koordination um Eu3 erfolgt einerseits aus einem Stickstoff-Atom des Sechsrings teils des Triazolopyridinat-Anions und andererseits aus einem Stickstoff-Atom des Fünfringsteils des Triazolopyridinat-Anions. Das dabei entstehende verzerrte Ikosaeder ist in Abbildung 82 und 83 dargestellt.

Die für Eu1 und Eu2 gefunden Selten-Erd-Stickstoffabstände lassen sich mit anderen in der Literatur bekannten  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -N-Abständen, wie im  $\infty^1[\text{Eu}(\text{Pz})_2(\text{PzH})_2]$  mit  $\text{Eu}^{\text{II}}\text{-N} = 269(1) - 278(1)$ , vergleichen [118]: Die Eu1-N-Abstände der  $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination der 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen sind geringfügig größer und liegen im Bereich von 255(2)-286(2) pm, der Eu1-N-Abstand der  $\mu\text{-}\eta^1$ -Koordination der 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen im Bereich von 264(2)-273(2) pm. Die Eu2-N-Abstände der  $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination der 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen liegt im Bereich von 261(2)-277(2) pm, die Eu2-N-Abstände der  $\mu\text{-}\eta^1$ -Koordination der 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen im Bereich von 258(2)-268(2) pm. Ungewöhnlich sind die großen Eu3-N-Abstände der  $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination durch das 1,2,3-Triazolopyridinat-Anion. Sie liegen mit 293(3) - 308(4) pm weit über allen bisher gefundenen Eu-N-Abständen, jedoch kann aufgrund von fehlenden Beispielen mit einer solch großen N-Koordinationszahl um Europium in der Literatur kein angemessener Vergleich gezogen werden.

Der konkurrierende Pyridin-Ligand findet sich weder in der Koordinationssphäre der Eu-Atome noch in der Verbindung. Dagegen erhält man in der Verbindung  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) ein Koordinationspolyeder, welches sowohl von Bentrotriazolat-Anionen als auch von einem Pyridin-Molekül aufgebaut wird. Dies ist ein anschauliches Beispiel für den Einfluss der Beschaffenheit eines Liganden auf die Umgebung des Selten-Erd-Metalls und damit auf die insgesamt ausgebildete strukturelle Dimensionalität. Dabei ist vor allem die Anzahl und Position der N-Atome im Liganden ausschlaggebend. Die beiden hier verwendeten Liganden 1,2,3-Benzotriazol und 1,2,3-Triazolopyridin unterscheiden sich lediglich durch ein zusätzliches im Sechsring vorhandenes N-Atom im 1,2,3-Triazolopyridin, welches dadurch einen 1,3-chelatisierenden Liganden darstellt. In der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) wird bei einer Beteiligung aller vier Stickstoffatome eine dreidimensionale Netzwerk-Struktur gebildet. Hingegen verknüpfen im Falle von  $\infty^1[\text{La}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  (**7**) die Benzotriazolat-Anionen die Eu-Zentren nur in eine Raumrichtung, wobei die Pyridin-Moleküle zwar eine Koordinationsstelle absättigen, aber nicht weiter verknüpfen können.

Die kristallographischen Daten von **(13)** sind in Tabelle 26 enthalten. Tabelle 27 listet ausgewählte Abstände und Winkel zwischen den Atomen der Verbindung auf, Abbildung 84 zeigt die Kristallstruktur von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) mit Blick entlang [100].



**Abbildung 84:** Die Kristallstruktur von der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) anhand der Elementarzelle mit Blick entlang [100].

**Tabelle 26:** Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmung von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**). Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{Eu}$ ( <b>13</b> )
Gitterkonstanten, (a,b,c)/pm	a = 1410(3) b = 1410(3) c = 6940,5(2)
Winkel / °	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	11950(5)
Z	1
Meßtemperatur / K	170(1)
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	437,2
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystemen, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}c$
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,981
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	47,26
F(000)	6830
Meßbereich / °	$3,76 \leq 2\theta \leq 45,0$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-74 \leq l \leq 74$
Zahl der gemessenen Reflexe	27893
Zahl der unabhängigen Reflexe	17490
Verfeinerungsmethode*	SHELXL-97
Goodness-of-fit in $F^2$	1.072
Gütefaktoren für n Reflexe	
mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ; n	$R_1^a = 0,1093$ ; 15360
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1665$ $wR_2^b = 0,2317$
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e/pm}^3 \cdot 10^6$	+ 1,56/-0,924

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum [ |F_o| - |F_c| ] / \sum [ |F_o| ]$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren;

<sup>b</sup>  $wR_2 = ( \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^4) )^{1/2}$  mit  $F_o$  = beobachteten Strukturfaktoren,  $F_c$  = berechneten Strukturfaktoren [75].

\* Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet.

**Tabelle 27:** Ausgewählte Abstände / pm und Winkel /° zwischen Atomen von  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (13). Standardabweichungen in Klammern.

$\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$ (13)			
Atome		Abstände/ pm	
Eu1-N1	264(2)	Eu3-N5 <sup>[a]</sup>	297(2)
Eu1-N2	287(2)	Eu2-N6 <sup>[a]</sup>	261(2)
Eu1-N7	275(2)	Eu2-N3	277(3)
Eu1-N9	250(2)	Eu2-N4	258(2)
Eu1-N10 <sup>[a]</sup>	292(3)	Eu1-Eu2	442(3)
Eu3-N11	295(3)	Eu2-Eu3	454(4)
Eu3-N12 <sup>[b]</sup>	310(2)		
Eu3-N15	306(3)		
C-C (Bereich)	131(2)-169(2)		
N-C (Bereich)	117(4)-151(3)		
N-N (Bereich)	119(5)-138(4)		

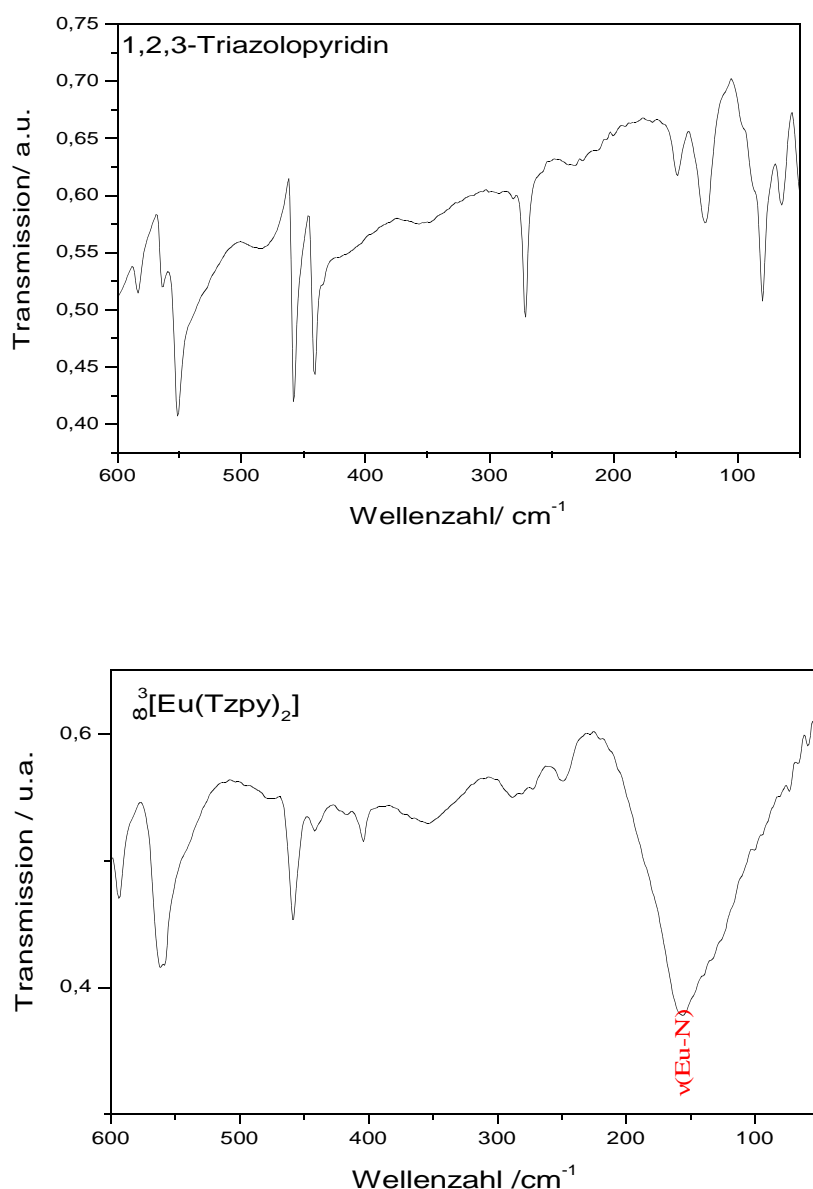
Atome		Winkel/°
N1-Eu1-N2		25,5(4)
N2-Eu1-N9		117,2(5)
N1-Eu1-N7		82,4(4)
N2-Eu1-N7		68,6(5)
N11-Eu3-N12 <sup>[b]</sup>		48,7(4)
N11-Eu3-N15		58,8(5)
N15-Eu3-N5 <sup>[a]</sup>	131,9(4)	
N3-Eu2-N20		86,9(4)
N3-Eu2-N6 <sup>[a]</sup>		109,6(5)
N10 <sup>[a]</sup> -Eu2-N11		63,3(5)

[a]: Symmetrieoperation I: -x + 1, -y, -z + 1.

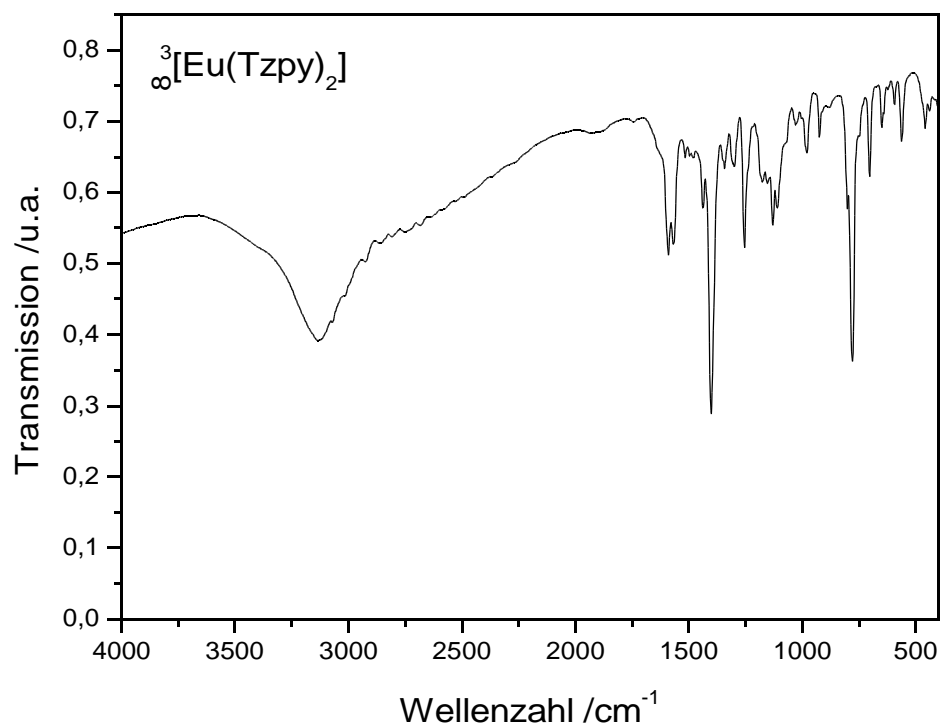
[b]: Symmetrieoperation II: -x + 2, -y, -z + 1.

#### 7.1.4. Spektroskopische Untersuchungen

Da die Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) aufgrund ihrer dunklen roten Farbe Raman-inaktiv war, konnten nur IR-Spektren aufgenommen werden. Im FIR-Spektrum in Abbildung 85 lassen sich die SE-N-Streckschwingungen im Bereich um  $156\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Diese stimmen mit den Banden in anderen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, wie z.B.  $\infty^3[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$  (**12**) und  $^3\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  (**10**) überein.



**Abbildung 85:** Die FIR-Spektren von 1,2,3-Triazolo-pyridin (oben) und der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) (unten). Im Bereich von 600 bis 50  $\text{cm}^{-1}$  liegen wie erwartet die SE-N-Streckschwingungen um  $156\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 86:** MIR-Spektrum der Verbindung  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**) im Bereich von 4000 bis 450  $\text{cm}^{-1}$ .

## V. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss der einfachen N-Heterozyklen auf Koordinationsverbindungen der Selten-Erd-Metall-Komplexe untersucht werden. Daher war das Ziel dieser Arbeit, mit Hochtemperatur-Oxidations-Methoden von Selten-Erd-Metallen mit bislang nicht untersuchten einfachen 3-N-Heterozyklen wie 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, 1*H*-Benzotriazol und 1,2,3-Triazolopyridin neue SE-Koordinationsverbindungen zu gewinnen und zu charakterisieren.

Dabei wurde sich solvensfreier Methoden mit festkörperchemischen Synthesewegen bedient, in denen die Selten-Erd-Metalle direkt mit den Schmelzen der Amine oxidiert werden können. Eine besondere Rolle in diesem Zusammenhang spielen die Reaktivität der Selten-Erd-Metalle und die thermische Stabilität der verwendeten Amine. Deren Zersetzung ist zwar kinetisch gehemmt, dennoch wird durch sie der mögliche Temperaturbereich für die Schmelzreaktionen begrenzt. Des Weiteren sollten die erhaltenen Verbindungen auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

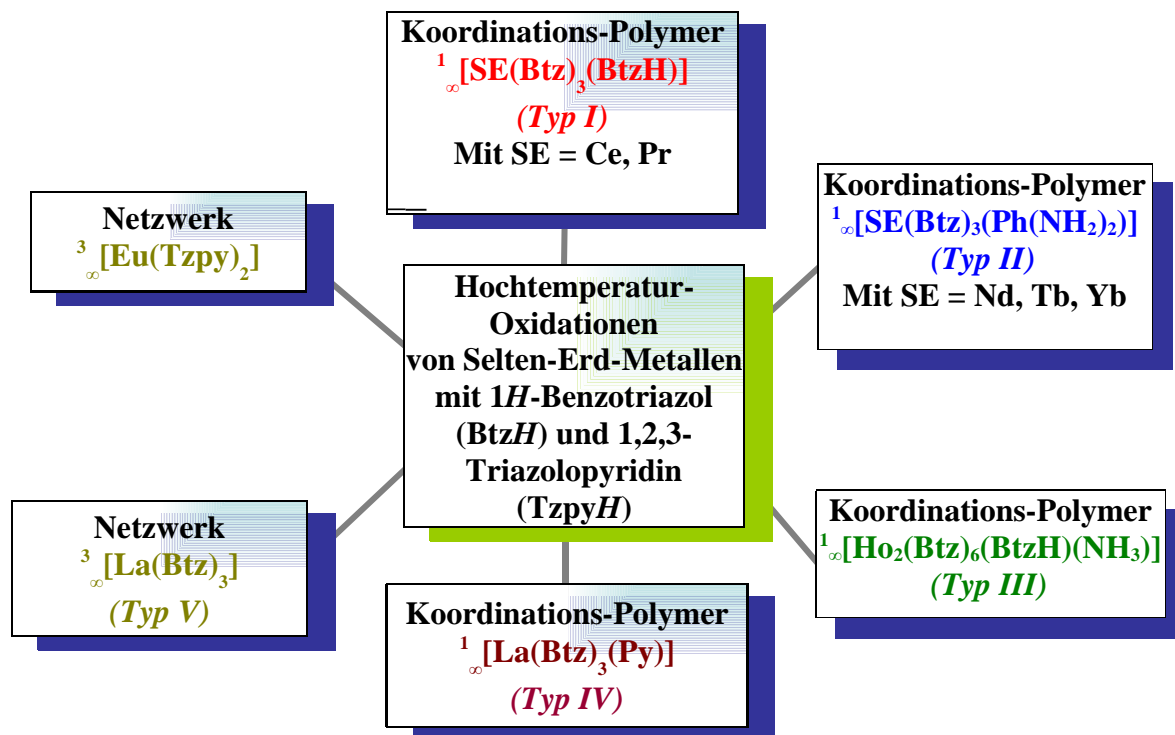
Es werden vor allem die entstehende Kristallstruktur der Verbindung ohne jeglichen Einfluss von Solvatmolekülen einerseits und andererseits die Reaktion von Triazol-Liganden mit Selten-Erden bei Anwesenheit von Pyridin und Pyrrol (1-N-Ligand) als Überschussreagenz untersucht. Das Interesse an solchen Synthesen, in denen verschiedene Stickstoff-Liganden miteinander konkurrieren, liegt darin zu untersuchen, welcher Bindungscharakter zur Koordination von den Selten-Erd-Elementen bevorzugt wird. Bei den Arbeiten fungierten Amine als Stickstoff-Heterozyklen, deren Vielfalt bezüglich ihrer Struktur und der Anordnung der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome das Erlangen einer Vielzahl unterschiedlicher Koordinationsgeometrien und -zahlen ermöglichen sollte (siehe Abbildung 86). Bedingt durch die unterschiedlichen Redox-Potentiale  $E_{SE}^{III}/E_{SE}^{II}$  der Selten-Erd-Elemente ergab sich zudem die Möglichkeit, auch einige zweiwertige Selten-Erd-Ionen in Form homoleptischer Verbindungen zu erhalten.

Unter diesen extremen Synthesebedingungen wurde damit der Bereich der „mehrdimensionalen Koordinationspolymere“ erschlossen, der mit einfachen, kleinen Amin-Liganden aus Lösung, bei denen mit Solvatbildung zu rechnen ist, gänzlich unzugänglich ist. Dabei stand die systematische Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen dieses Synthesekonzepts, mit verschiedenen N-Heterozyklen hochaggregierte Systeme zu erhalten, im Vordergrund dieser Arbeit. Tabelle 28 bietet eine Übersicht über die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Die erhaltenen Komplexe werden anhand von IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse und Thermoanalyse vollständig charakterisiert.



Die direkte Umsetzung der Selten-Erd-Metalle mit 1*H*-Benzotriazol führt zu fünf unterschiedlichen, stabilen Typen von Benzotriazolaten der Selten-Erd-Elemente: **Typ I** als  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  mit SE = Ce (**1**), Pr (**2**), sowie **Typ II**  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  mit SE = Nd (**3**), Tb (**4**), Yb (**5**), sowie **Typ III**  $\infty^1[\text{SE}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})\text{NH}_3]$  mit SE = Ho (**6**) und **Typ IV**  $\infty^1[\text{SE}(\text{Btz})_3\text{Py}]$  mit SE = La (**7**). Dabei handelt es sich um die ersten Benzotriazolate der Selten-Erd-Metalle, welche gleichsam eindimensionale Koordinationspolymere sind. Die erste homoleptische Benzotriazolat-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur wurde mit SE = La (**Typ V**) in der Verbindung  $\infty^3[\text{La}(\text{Btz})_3]$  (**8**) hergestellt. In den hier vorgestellten Verbindungen realisieren die Benzotriazolat-Anionen, Benzotriazol-, Pyridin-, 1,2-Diaminobenzol-, und Ammoniak-Moleküle fünf unterschiedliche Koordinationsmodi. Dabei lassen sich die koordinativ gebundenen Benzotriazol-Moleküle durch 1,2-Diaminobenzol-, Pyridin- oder Ammoniak-Moleküle ersetzen. Die an die SE-Atome koordinierenden 1,2-Diaminobenzol- und Ammoniak-Moleküle stammen hier aus der Zersetzung eines Teils der Benzotriazol-Moleküle. In allen in dieser Arbeit vorgestellten Benzotriazolat-Verbindungen ist das SE-Kation dreiwertig und besitzt eine Koordinationszahl von neun oder zehn.

Als Alternative zu 1-*H*-Benzotriazol wurden Hochtemperatur-Oxidations-Synthesen mit 1*H*-1,2,3-Triazolo-[4,5-*b*]pyridin und Europium durchgeführt und führten zur ersten homoleptischen 1,2,3-Triazolopyridin-Verbindung mit einer netzwerkartigen Struktur  $\infty^3[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$  (**13**). In dieser Verbindung treten drei verschiedene N-Koordinationszahlen um die Europiumatome auf. Interessanterweise wird neben den Koordinationszahlen von 8 und 9 auch eine C.N. von 12 mit einer ikosaedrischen Umgebung von 12 Stickstoffatomen aus sechs 1,2,3-Triazolopyridinat-Anionen erreicht. Dabei wird von jedem dieser Anionen jeweils ein N-Atom aus dem Pyridin-Ring und eines aus dem Triazol-Ring zur Verfügung gestellt.



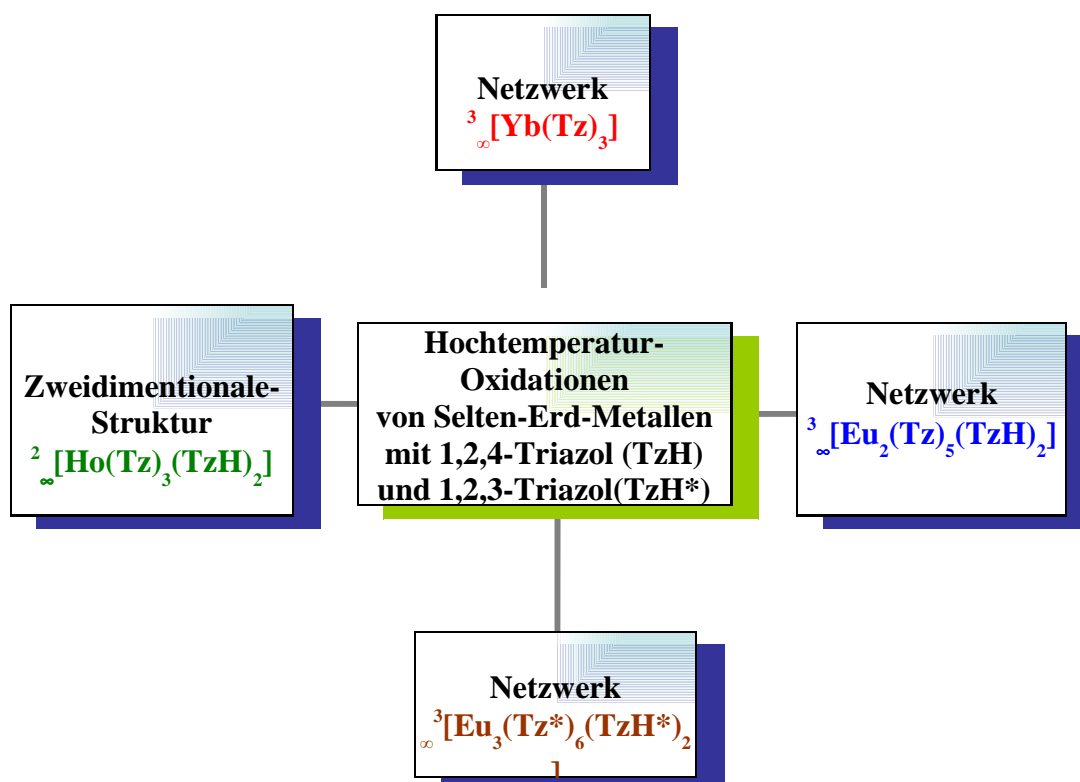
**Schema 19:** Schematische Übersicht über die mit der Hochtemperatur-Oxidation erhaltenen SE-Verbindungen von 1*H*-Benzotriazol und 1,2,3-Triazolopyridin mit unterschiedlicher struktureller Dimensionalität.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften einiger ausgewählter Verbindungen zeigt, daß ionische und insbesondere polymere SE-N-Koordinationsverbindungen eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Die Gesamtheit der schwingungsspektroskopischen Daten für die vorgestellten Verbindungen soll die Einordnung zukünftiger Beobachtungen erleichtern, bzw. als Grundlage weiterer Arbeiten zur Interpretation der SE-N-Bindungsstärke dienen.

Unter Bestrahlung der Verbindung  $^1[\text{Tb}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$  (**4**) mit UV-Licht wurde eine starke grüne Emission detektiert. Die Lumineszenz kann mit den Emissionsprozessen der  $\text{Tb}^{3+}$  Ionen von  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  mit  $j = (0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ und } 6)$  charakterisiert werden.

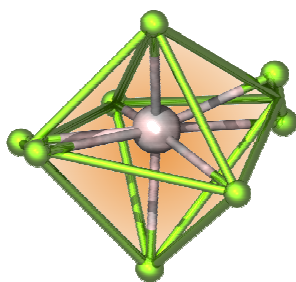
Im Vergleich zum sterisch anspruchsvollen 1*H*-Benzotriazol wurden bei der Reaktion von Selten-Erd-Metallen mit den einfachen heterozyklischen aromatischen Amiden 1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol bisher stets Selten-Erd-Stickstoff-Koordinationsverbindungen erhalten, die höhere Dimensionalitäten aufweisen. Die Umsetzung von SE-Metallen mit 1,2,4-Triazol lieferte einerseits dreidimensionale Netzwerkstrukturen, wie in den Verbindungen  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$

und  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ , andererseits führte sie auch zu zweidimensional verknüpften Amidnetzwerken der Selten-Erd-Triazolate, wie in der Verbindung  $^2_\infty[\text{Ho}(\text{Tz})_3(\text{TzH})_2]$ .  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$  ist die erste homoleptische SE-N-Verbindung dieser Dimensionalität. Auch die Umsetzungen mit 1,2,3-Triazol liefern dreidimensionale Amid-Netzwerke ( $^3_\infty[\text{Eu}_3(\text{Tz}^*)_6(\text{TzH}^*)_2]$ ).

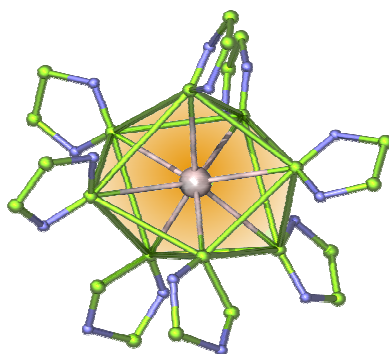


**Schema 20:** Schematische Übersicht über die mit der Hochtemperatur-Oxidation erhaltenen SE-Verbindungen von 1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol mit unterschiedlicher struktureller Dimensionalität.

8

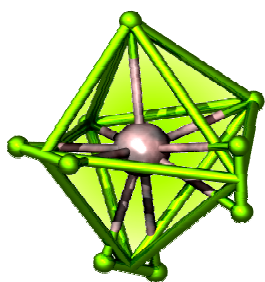


C.N. = 8; Eu<sup>II</sup>  
 $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$

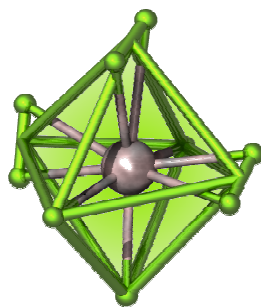


C.N. = 8; Eu<sup>II/III</sup>  
 $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$

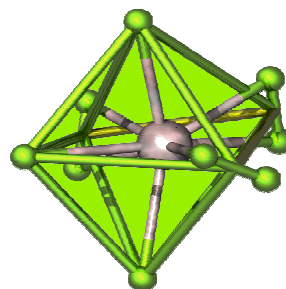
9



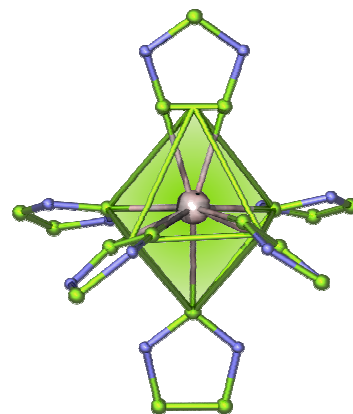
C.N. = 9; Ho<sup>III</sup>  
 $^1_\infty[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$



C.N. = 9; La<sup>III</sup>  
 $^3_\infty[\text{La}(\text{Btz})_3]$

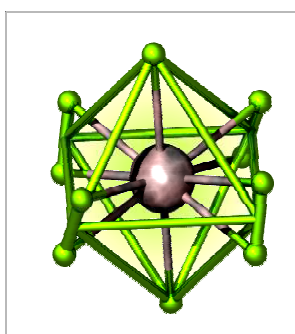


C.N. = 9; Eu<sup>II</sup>  
 $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$

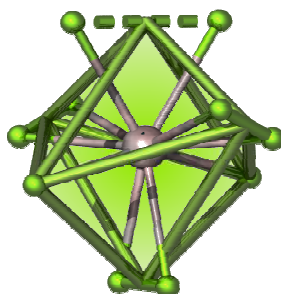


C.N. = 9; Eu<sup>II/III</sup>  
 $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$

10

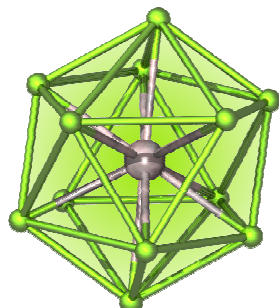


C.N. = 10; Ce<sup>III</sup>, Pr<sup>III</sup>  
 $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$



C.N. = 10; Nd<sup>III</sup>  
 $^1_\infty[\text{SE}(\text{Btz})_3(\text{Ph}(\text{NH}_2)_2)]$

12



C.N. = 12; Eu<sup>II</sup>  
 $^3_\infty[\text{Eu}(\text{Tzpy})_2]$

**Abbildung 86:** Die Zähligkeiten der Koordinationspolyeder um Seltene-Erd-Ionen ausgewählter neu synthetisierter Seltene-Erd-Amide.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind neu und einige davon erfüllen das Kriterium einer homoleptischen Koordination. Dabei weisen viele der Verbindungen zum Teil bisher unbeobachtete Koordinationen, wie z. B. hohe Koordinationszahlen von bis zu 12 oder mehrere verwirklichte Koordinationszahlen um die SE-Atome innerhalb einer Verbindung auf, und tragen damit erheblich zur Erweiterung des Kenntnisstandes über SE-N-Koordinationsverbindungen bei. Die Produkte, die aus den Hochtemperatur-Oxidationen erhalten werden konnten, weisen eine reine Stickstoff-Koordination der Selten-Erd-Elemente auf; es ergeben sich verschiedene Dimensionalitäten, von eindimensionalen Koordinationspolymeren über zweidimensionale Schichtstrukturen bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken. Abbildung 86 zeigt eine Übersicht der beobachteten Koordinationspolyeder. Insgesamt lassen sich für die Bildung von Selten-Erd-Amiden in Hochtemperatur-Oxidationen mit den in dieser Arbeit vorgestellten einfachen Heterozyklen folgende Trends zusammenfassen:

- In SE-Amiden mit Triazolat-Liganden ist eine reine Stickstoff-Koordination der Selten-Erd-Elemente vorherrschend.
- In den Verbindungen von Benzotriazol-Liganden liegen ausschließlich dreiwertige Selten-Erd-Elemente vor.
- Alle erhaltenen Verbindungen mit Triazolen bilden Koordinationspolymere, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke aus.

Tabelle 28

Kristallographische Daten	
<b>Hochtemperatur-Oxidationen</b>	Gitterkonstanten, (a,b,c) / pm; Winkel / °; Raumgruppe
<b>SE-Benzotriazolate:</b>	
1 <i>H</i> -Benzotriazol	
(BtzH = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> NH, Btz = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> N <sup>-</sup> )	
$\infty$ <sup>1</sup> [Ce(Btz) <sub>3</sub> (BtzH)] ( <b>1</b> )	a = 1385,2(3); b = 1789,7(4); c = 1071,5(3); β = 115,90(3); monoklin, C2/c (CCDC-294357)
$\infty$ <sup>1</sup> [Pr(Btz) <sub>3</sub> (BtzH)] ( <b>2</b> )	a = 1382,1(3); b = 1792,8(4); c = 1069,8(3); β = 115,85(3); monoklin, C2/c (CCDC-294360)
$\infty$ <sup>1</sup> [Nd(Btz) <sub>3</sub> (Ph(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] ( <b>3</b> )	a = 1034,0(2); b = 1075,0(2); c = 1270,2(2); α = 72,51(3); β = 84,96(3); γ = 78,93(3); triklin, $P\bar{1}$ (CCDC-294359)
$\infty$ <sup>1</sup> [Tb(Btz) <sub>3</sub> (Ph(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] ( <b>4</b> ) (Pulver)	a = 1019,0(14); b = 1061,3(21); c = 1248,1(21); α = 72,27(13); β = 84,12(14); γ = 78,43(13); triklin, $P\bar{1}$
$\infty$ <sup>1</sup> [Yb(Btz) <sub>3</sub> (Ph(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] ( <b>5</b> ) (Pulver)	a = 1008,2(9); b = 1069(18); c = 1215,8(21); α = 72,43(17); β = 87,49(20); γ = 80,82(14); triklin, $P\bar{1}$
$\infty$ <sup>1</sup> [Ho <sub>2</sub> (Btz) <sub>6</sub> (BtzH)NH <sub>3</sub> ] ( <b>6</b> )	a = 1239,1(3); b = 1294,4(4); c = 1443,0(3); α = 85,43(2); β = 87,81(2); γ = 68,99(2); triklin, $P\bar{1}$ (CCDC-294358)
$\infty$ <sup>1</sup> [La(Btz) <sub>3</sub> Py] ( <b>7</b> )	a = 971,7(2); b = 1047,7(1); c = 1273,1(1); α = 98,25(3); β = 97,47(6); γ = 114,4(0); triklin, $P\bar{1}$
$\infty$ <sup>3</sup> [La(Btz) <sub>3</sub> ] ( <b>8</b> )	a = 1539,3(1); b = 1541,6(1); c = 4575,9(1); orthorhombisch, $P2_1 2_1 2_1$

**SE-1,2,4-Triazolate:**1*H*-1,2,4-Triazol(1,2,4-TzH = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH, Tz = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>N<sup>-</sup>)<sup>3</sup><sub>∞</sub>[Yb(Tz)<sub>3</sub>] (**9**)

a = 678,8(2);

kubisch,  $Pm\bar{3}m$  (CCDC-296983)<sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>2</sub>(Tz)<sub>5</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**10**)

a = 2012,4(4); b = 2010,9(4); c = 4470(2);

orthorhombisch; *Fdd2* (CCDC-296984)<sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ho(Tz)<sub>3</sub>(TzH)<sub>2</sub>] (**11**)

a = 910,5(2); b = 1010,8(2); c = 2276,6(2);

β = 104,921(3)

monokin, *P2<sub>1</sub>/c***SE-1,2,3-Triazolate:**1*H*-1,2,3-Triazol(1,2,3-TzH\* = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH, Tz\* = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>N<sup>-</sup>)<sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu<sub>3</sub>(Tz\*)<sub>6</sub>(TzH\*)<sub>2</sub>] (**12**)a<sub>1,2</sub> = 1349,3(1); c = 1413,4(7)trigonal, *P3<sub>2</sub>***SE-1,2,3-Triazolopyridinate:**

1,2,3-Triazolopyridin

(1,2,3-TzH\* = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NH, Tz\* = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>N<sup>-</sup>)<sup>3</sup><sub>∞</sub>[Eu(Tzpy)] (**13**)

a = 1410(3); b = 1410(3); c = 6940,5(2)

γ = 120°

trigonal,  $R\bar{3}c$

# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken in Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist; dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum betreut worden.

Köln, im Oktober 2006

Yassin Mokaddem



Teile dieser Arbeit wurden in Fachzeitschriften und in Form von Posterbeiträgen publiziert:

## PUBLIKATIONEN

- 1) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem „*Three-dimensional networks of lanthanide 1,2,4-triazolates:  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ “ and  $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ , the first 4f networks with complete nitrogen Coordination*“, *Chem. Commun.*, **2006**, 2060–2062.
- 2) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem „*Rare Earth Benzotriazoles: Coordination Polymers Incorporating Decomposition Products from Ammonia to 1,2-Diaminobenzene in  $^1_\infty[\text{Ln}(\text{Btz})_3(\text{BtzH})]$  (Ln = Ce, Pr),  $^1_\infty[\text{Ln}(\text{Btz})_3\{\text{Ph}(\text{NH}_2)_2\}]$  (Ln = Nd, Tb, Yb), and  $^1_\infty[\text{Ho}_2(\text{Btz})_6(\text{BtzH})(\text{NH}_3)]$* , *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2000–2010.
- 3) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, „ $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$  ein kristallographisch anspruchsvolles, gemischtvalentes Amid mit Raumnetzstruktur“, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2006**, 24, 158.
- 4) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, „*Tb-Imidazolate und Tb-Benzotriazolate: Lumineszenz von Koordinationspolymeren ohne Konzentrationsquenching*“, *Z. Kristallogr., Suppl.* **2006**, 24, 57.
- 5) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Y. Mokaddem, „*Verknüpfungsmuster von Koordinationspolymeren der Selten-Erd-Amide*“, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **22**, **2005**, 169.
- 6) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem „*Dreidimensionale Fehlordnung oder Verzwilligung ?  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ , das erste molekulare Ln-Amid mit Gerüststruktur*“, *Z. Kristallogr., Suppl.*, **22**, **2005**, 170.

## POSTER PRÄSENTATIONEN

- 1) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, „ $^3_\infty[\text{Eu}_2(\text{Tz})_5(\text{TzH})_2]$ , ein kristallographisch anspruchsvolles, gemischtvalentes Amid mit Raumnetzstruktur“, Poster, 14. Jahrestagung der DGK, Freiburg, 3.4. -6.4.2006.

- 2) Y. Mokaddem, K. Müller-Buschbaum, „*Lanthanide Triazolates: From Polymers to 3-dimensional Networks*“, Poster, XVIII. Tage der Seltenen Erden, Terrae Rarae 2005, Köln / Bonn-Röttgen, 30.11.-2.12.2005.
  
- 3) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, C. C. Quitmann, „*Synthese von Selten-Erd-Stickstoffkomplexen unter extremen Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck*“, Poster, II. Antragskolloquium der DFG zum SPP1166 „*Lanthanoid-spezifische Funktionalitäten in Molekül und Material*“, Bonn-Röttgen, 28.11.-30.11.2005.
  
- 4) K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, „*Dreidimensionale Fehlordnung oder Verzwilligung ?  $^3_\infty[\text{Yb}(\text{Tz})_3]$ , das erste molekulare Ln-Amid mit Gerüststruktur*“, Poster, 13. Jahrestagung der DGK, Köln, 28.2 -3.3.2005.
  
- 5) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, Y. Mokaddem, „*Verknüpfungsmuster von Koordinationspolymeren der Selten-Erd-Amide*“, Poster, 13. Jahrestagung der DGK, Köln, 28.2 -3.3.2005.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitragen haben.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, eine Doktorarbeit bei Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum anzufertigen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum, für das gestellte Thema, für seine fachliche Betreuung und seine stets wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Priv.-Doz. Dr. K. Müller-Buschbaum, Dr. Ingo Pantenburg und Frau Ingrid Müller danke ich für ihre Messungen an den IPDS Geräten, Frau Regina Schulze und Peter Kliesen für die spektroskopischen Messungen. Für die Pulverdiffraktometern und die Durchführung von EDX-Messungen danke ich Horst Schumacher.

Bei Franziska Rieger möchte ich mich für die Zeit, die sie sehr freundlich geopfert hat, um mir bei der Korrektur dieser Arbeit zu helfen besonders bedanken.

Dr. Leo Pak danke ich für seine Hilfe bei der englischen Übersetzung des Abstracts.

Bei meinen Kollegen Derk Wandner, Dr. Muhamet Sehabi, Dr. Rafael Wiglusz und Dominik Lange danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, Kollegialität und zahlreichen sehr witzigen Momenten. Bei der „Selten-Erd-Stickstoff-Gruppe“ Dr. Catharina Quitmann, Alex Zurawski und Christoph Höller bedanke ich mich für die nette Zusammenarbeit und die nette Atmosphäre in Labor 110 und 109b. Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das tolle Arbeitsklima und die Unternehmungen nach der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben. Ihr Vertrauen und die aufmunternden Worte haben wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonders möchte ich bei meiner Frau Ahlem für die moralische Unterstützung und ihre Geduld und Leiden der letzten Monate bedanken.

Der Deutsche Forschung Gesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, welche diese Arbeit ermöglichte.